

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 377 940 B1

⑩ DE 689 19 408 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
H 01 L 29/201  
H 01 L 33/00  
H 01 S 3/19

②1 Deutsches Aktenzeichen: 689 19 408.0  
⑧6 Europäisches Aktenzeichen: 89 310 004.0  
⑧6 Europäischer Anmeldetag: 29. 9. 89  
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 18. 7. 90  
⑧7 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 17. 11. 94  
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20. 4. 95

E6

DE 689 19 408 T 2

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
13.01.89 JP 6222/89 28.04.89 JP 110501/89

⑦3 Patentinhaber:  
Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Kanagawa, JP

⑦4 Vertreter:  
Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzle, W., Dipl.-Ing.;  
Kottmann, D., Dipl.-Ing, Pat.-Anwälte, 81675  
München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
DE, FR, GB

⑦2 Erfinder:  
Ohba, Yasuo Intellectual Property Divisio, Tokyo 105,  
JP; Izumiya, Toshihide Intellectual Property Division,  
Tokyo 105, JP; Hatano, Ako Intellectual Property  
Division, Tokyo 105, JP

⑤4 Verbindungshalbleiter, denselben anwendendes Halbleiter-Bauelement und Herstellungsverfahren des Halbleiter-Bauelementes.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 19 408 T 2

BEST AVAILABLE COPY

VERBINDUNGSHALBLEITER, DENSELBN ANWENDENDES HALBLEITER-BAUELEMENT  
UND HERSTELLUNGSVERFAHREN DES HALBLEITER-BAUELEMENTES

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verbindungshalbleitermaterial mit einer großen Bandlücke, das für ein bei einer kurzen Wellenlänge lichtemittierendes Element effektiv verwendet werden kann, ein Halbleiterelement, welches dasselbe benutzt, und ein Verfahren zum Herstellen des Halbleiterelements.

Mit einer Zunahme in der Geschwindigkeit und Aufzeichnungsdichte eines Datenverarbeitungssystems ist ein Bedarf nach Halbleiterlasern für eine kurze Wellenlänge entstanden. Als herkömmliche Materialien für Halbleiterlaser sind Gruppe-III-V-Halbleitermaterialien, wie zum Beispiel AlGaAs, InGaAsP und AlInP, verwendet worden. Jedoch weisen all diese Materialien Bandlücken auf, deren Werte weit davon entfernt sind, den Anforderungen für eine grüne Emission bzw. Emission von grünem Licht zu genügen. Eine Emission von grünem Licht kann durch Verwendung existierender Materialien nicht realisiert werden, und daher ist ein auf einem neuen Konzept beruhender Materialaufbau erforderlich.

↓ Wenn Verbindungshalbleitermaterialien der Gruppe III-V im Hinblick auf große Bandlücken betrachtet werden, weisen Nitride und Phosphide von leichten Gruppe-III-Elementen große Bandlücken auf, z.B. BN (4 oder 8 eV), AlN (6 eV), GaN (3,4 eV), InP (2,4 eV), AlP (2,4 eV) und GaP (2,3 und 2,8 eV). Von diesen Materialien besitzt BN eine große Bandlücke, aber es ist schwierig, eine Hochdruckphase (c-BN) von BN mit einer Vierkoordinaten-(sp<sup>3</sup>)-Bindung zu synthetisieren. Zusätzlich gibt es drei Arten von BN, und Mischungen von BN und anderen Elementen werden leicht gebildet. Aus diesen Gründen kann BN in der Praxis nicht verwendet werden. Außerdem ist eine Verunreinigungsdotierung in BN schwierig. InN besitzt eine relativ kleine Bandlücke und schlechte thermische Stabilität. Im allgemeinen können Polykristalle aus InN erhalten werden. Die Bandlücken von sowohl AlP als auch GaP sind etwas ungenügend. Andere Verbindungen, d.h. AlN und GaN, weisen große Bandlücken auf und besitzen eine exzellente Stabilität. Daher sind AlN und GaN für Licht mit kurzer Wellenlänge emittierende Elemente geeignet. Jedoch weisen AlN und GaN Kristallstrukturen vom Wurtzit-Typ auf (auf den als ein WZ-Typ verwiesen werden soll). Weil GaN eine starke Ionisationsneigung aufweist, gibt es zusätzlich eine Tendenz für ein Auftreten von Gitterdefekten. Daher kann ein Halbleiter vom p-Typ mit einem niedrigen Widerstand aus GaN nicht erhalten werden.

Um diese Probleme zu lösen, sind Versuche unternommen worden, Materialien zu erhalten, deren Bandlücken vergrößert werden, indem B und N mit Gruppe-III-V-Verbindungen gemischt werden, welche kein B und N enthalten, die als herkömmliche Materialien für Halbleiterlaser entwickelt worden sind. Es gibt jedoch große Unterschiede in der Gitterkonstante zwischen den herkömmlichen Materialien und B und N enthaltenden Materialien, welche von 20 bis 40 % reichen. Zusätzlich weisen sie verschiedene Gitterkonfigurationen auf. Aus diesen Gründen sind durch Mischen von B und N mit III-V-Verbindungen, die kein B und N enthalten, stabile Kristalle noch nicht erhalten worden. Zum Beispiel kann, falls N mit GaP gemischt wird, der Gehalt an N 1 % bezüglich GaP nicht übersteigen. Daher kann eine genügend große Bandlücke nicht erhalten werden.

Gemäß den Untersuchungen der Erfinder sind die wesentlichen Gründe, warum ein Kristall vom p-Typ mit einem niedrigen Widerstand nicht erhalten werden kann, indem GaN oder AlN verwendet werden, daß Defekte dazu neigen, infolge der starken Ionisationstendenz aufzutreten, und daß die Verbindungen WZ-Strukturen anstelle von Strukturen eines Zinkblendetyps (worauf hierin nachher als ZB-Typ verwiesen werden soll) aufweisen. Solch eine Situation wird unten unter Bezugnahme auf die Figuren 1A und 1B beschrieben werden.

Figur 1A zeigt eine Bandstruktur eines kubischen Halbleiters. In diesem Fall ist der  $\Gamma$ -Punkt bei dem unteren Teil eines Leitungsbandes aus Gründen der Bequemlichkeit festgelegt. Sogar falls er bei einer anderen Position festgelegt wird, wird es jedoch keinen wesentlichen Unterschied in der Diskussion geben. Eine Entartung von Bändern schwerer und leichter Löcher tritt nahe des Scheitelpunktes eines interessierenden Valenzbandes auf. Zusätzlich gibt es eine Bahn, die in die Richtung niedriger Energie wegen einer Spin-Bahn-Wechselwirkung verschoben ist, in dem Valenzband. In diesem Fall wird, weil Löcher sowohl in den schweren als auch leichten Bändern vorhanden sind, die durchschnittliche Masse der Löcher in den zwei Bändern als eine effektive Masse betrachtet. Die WZ-Struktur eines hexagonalen Kristalls wird jedoch durch ein Kristallfeld wegen ihrer starken einachsigen Isotropie sehr beeinflusst. Wie in Figur 1B dargestellt ist, wird daher eine Entartung der Bänder schwerer und leichter Löcher aufgehoben, und das Band schwerer Löcher wird in die Richtung höherer Energie verschoben. Als eine Folge sind die Löcher in dem Band schwerer Löcher vorhanden. Weil ein Akzeptoren-Energieniveau mit einer Zunahme in einer effektiven Masse der Löcher tief wird, gibt es eine Tendenz, keine Löcher zu emittieren. Aus diesem Grund können

Halbleiter vom p-Typ mit niedrigem Widerstand nicht gebildet werden.

Wie oben beschrieben kann kein herkömmliches Halbleitermaterial den Bedingungen genügen, die zum Realisieren eines Halbleiterlasers für eine Emission von grünem Licht oder einer LED für blaues Licht mit hoher Luminanz erforderlich sind, d.h. mit einer genügend großen Bandlücke, z.B. 2,7 eV, wobei eine einfache p-n-Übergangsregelung gestattet wird und eine exzellente Kristallqualität vorliegt. Obwohl AlN und GaN Nitride sind, die effektiv sind, um große Bandlücken zu erhalten, können Schichten vom p-Typ mit niedrigem Widerstand nicht erhalten werden.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verbindungshalbleitermaterial zu schaffen, welches eine große Bandlücke besitzt, eine leichte p-n-Übergangsregelung gestattet und eine Bildung eines stabilen Kristalls ermöglicht.

Es ist eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Halbleiterelement zu schaffen, das gebildet bzw. aufgebaut wird, indem das obige Verbindungshalbleitermaterial und ein Verfahren zum Herstellen des Halbleiterelements verwendet werden.

Gemäß den Untersuchungen der Erfinder kann sogar ein im wesentlichen eine WZ-Struktur aufweisender Kristall, der auf einem Kristall mit einer stabilen ZB-Struktur gezüchtet wird, eine ZB-Struktur bis zu einer bestimmten Dicke aufrechterhalten.

Somit liefert ein Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ein Verbindungshalbleitermaterial, welches  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  (worin  $0 \leq x \leq 1$  gilt) umfaßt, das B und P enthält und eine Kristallstruktur vom Zinkblendetyp aufweist.

Zusätzlich kann gemäß den Untersuchungen der Erfinder ein stabiler Mischkristall manchmal sogar aus Verbindungen von Gruppe-III-Elementen, wie zum Beispiel B und Ga, Al oder In, oder aus Gruppe-III-V-Verbindungshalbleitermaterialien, welche Kombinationen von N und P oder As einschließen, die als Materialien betrachtet worden sind, welche keinen stabilen Mischkristall zulassen, erhalten werden, indem eine relativ große Menge an B und N gleichzeitig gemischt wird. Genauer kann hinsichtlich eines  $\text{Ga}_x\text{B}_{1-x}\text{N}_z\text{P}_{1-z}$ -Mischkristalls ein stabiler Mischkristall erhalten werden, wenn seine Zusammensetzung im wesentlichen  $x = z$  genügt. Wenn solch ein Mischkristall mit einem Transmissions-Elektronenspektroskop beobachtet wird, wird ein Ordnungsphänomen beobachtet, in dem Ga und N und B und P selektiv aneinander gebunden und nacheinander ausgerichtet sind. Es ist aus den Ga-N- und B-P-Bindungen klar, daß die Energie des gesamten Systems erniedrigt wird und der Mischkristall stabil ist. Es kann aus diesen Tatsachen geschlossen werden, daß, um einen stabilen Mischkristall zu erhalten, Gitterkonstanten oder Gitterkonfigurationen nicht notwendigerweise

aneinander angepaßt werden müssen und es wichtig ist, daß Elementarbestandteile die gleiche Bindungslänge besitzen.

Ein zweiter Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung liefert ein Verbindungshalbleiterelement, welches einen Heteroübergang einschließt, der aus einer BP-Schicht und  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schicht (worin  $0 \leq x \leq 1$  gilt) besteht, wobei die  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schicht (worin  $0 \leq x \leq 1$  gilt) eine Kristallstruktur vom Zinkblendetyp aufweist.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann, indem eine  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schicht auf einer BP-Schicht mit einer ZB-Struktur gezüchtet wird, ein  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  mit einer ZB-Struktur erhalten werden. Daher kann ein ausgezeichnetes Verbindungshalbleitermaterial, welches eine große Bandlücke aufweist, eine einfache p-n-Übergangsregelung gestattet und eine gute Kristallqualität besitzt, erhalten werden. Entsprechend kann, falls ein Mischkristall hergestellt wird, indem GaN, Al und BP gemischt werden, ein ausgezeichnetes Verbindungshalbleitermaterial mit einer ZB-Struktur, das eine große Bandlücke besitzt, erhalten werden. Ein lichtemittierendes Element zum Emittieren von Licht einer kurzen Wellenlänge, die kürzer als die des grünen Lichts ist, kann durch Verwenden dieser Materialien realisiert werden.

Ein dritter Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung liefert ein Verfahren zum Herstellen eines Verbindungshalbleiterelements gemäß dem zweiten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung, welches den Schritt enthält, daß eine BP-Schicht und eine  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schicht (worin  $0 \leq x \leq 1$  gilt) auf einem Substrat sequentiell gebildet werden, um einen Heteroübergang zu bilden, indem ein Gerät zur chemischen Gasphasenabscheidung eines organischen Metalls mit einer Vielzahl von Reaktionsbereichen verwendet wird und das Substrat zwischen der Vielzahl von Reaktionsbereichen bewegt wird.

Diese Erfindung kann vollständiger aus der folgenden ausführlichen Beschreibung verstanden werden, wenn sie in Verbindung mit den beiliegenden Zeichnungen vorgenommen wird, in welchen:

Figur 1A eine graphische Darstellung ist, die eine Bandstruktur eines kubischen Halbleiters mit einer Kristallstruktur von ZB-Typ zeigt;

Figur 1B eine graphische Darstellung ist, die eine Bandstruktur eines kubischen Halbleiters mit einer Kristallstruktur vom WZ-Typ zeigt;

Figur 2 eine Ansicht zum Erklären eines Verbindungshalbleiterwafers bzw. einer Verbindungshalbleiterscheibe gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist;

Figur 3 eine Ansicht zum Erklären eines MOCVD-Gerätes zum Herstellen der Scheibe in Figur 2 ist;

Figur 4 eine Ansicht zum Erklären einer Verbindungshalbleiterscheibe gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist;

Figur 5 eine Ansicht ist, die ein MOCVD-Gerät zum Herstellen der Scheibe in Figur 4 erklärt;

Figur 6 eine Ansicht zum Erklären einer Ausführungsform ist, in der die vorliegende Erfindung auf eine LED angewandt wird;

Figur 7 eine Ansicht zum Erklären einer Ausführungsform ist, in der die vorliegende Erfindung auf einen DH-Laser angewandt wird;

Figur 8 eine graphische Darstellung ist, um eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung und Bandlücke eines Verbindungshalbleitermaterials gemäß der vorliegenden Erfindung zu erklären;

Figur 9 eine graphische Darstellung ist, um eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung und Bindungslänge des Materials in Figur 8 zu erklären;

Figur 10 eine Ansicht zum Erklären einer GaAlN/BP-Mehrschichtenscheibe ist;

Figur 11 eine graphische Darstellung ist, um eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung und dem spezifischen Widerstand der Scheibe in Figur 10 zu erklären;

Figur 12 eine graphische Darstellung ist, um eine Beziehung zwischen der Schichtperiode und dem spezifischen Widerstand der Scheibe in Figur 10 zu erklären;

Figur 13 eine Ansicht ist, um eine Ausführungsform zu erklären, in der eine LED vom Einzel-Heteroübergangstyp durch eine GaAlN/BP-Übergitterschicht gebildet wird;

Figur 14 eine graphische Darstellung ist, um eine Beziehung zwischen dem Verhältnis einer Stickstoffkomponente und der Luminanz der LED in Figur 13 zu erklären;

Figur 15 eine Ansicht ist, um eine Ausführungsform zu erklären, in der ein Laser vom Doppel-Heteroübergangstyp durch eine GaAlN/BP-Übergitterschicht gebildet wird;

Figur 16 eine graphische Darstellung ist, um eine Beziehung zwischen dem Verhältnis einer Stickstoffkomponente der Übergitterschicht und dem Schwellenstrom des Lasers in Figur 15 zu erklären;

Figur 17 eine graphische Darstellung ist, um eine Beziehung zwischen der Zusammensetzungsabweichung und dem Halbwert des Schwarzmaximums bei

Röntgenbeugung von  $Ga_xAl_yB_{1-x-y}N_zP_{1-z}$  gemäß der vorliegenden Erfindung zu erklären;

die Figuren 18 bis 20 Ansichten sind, um jeweils eine LED zu erklären, deren Licht-emissionseffizienz gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verbessert ist,

die Figuren 21 bis 23 Ansichten sind, um jeweils einen Laser zu erklären, in dem eine Mehrfach-Pufferschicht gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zwischengelegt ist;

die Figuren 24 bis 26 Ansichten sind, um jeweils einen Laser zu erklären, wobei ein SiC-Substrat gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird;

Figur 27A eine Ansicht ist, um eine selektive Dotierung einer p-Typ-Verunreinigung in eine Übergitterschicht der vorliegenden Erfindung zu erklären;

Figur 27B eine Ansicht ist, um eine selektive Dotierung einer n-Typ-Verunreinigung in eine Übergitterschicht der vorliegenden Erfindung zu erklären;

die Figuren 28 und 29 Ansichten sind, um Laser zu erklären, auf die die selektive Dotierung in den Figuren 27A und 27B gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung angewandt wird;

die Figuren 30 und 31 Ansichten sind, um eine LED vom Einzel-Heteroübergangstyp zu erklären, auf die die selektive Dotierung in den Figuren 27A und 27B gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung angewandt wird; und

Figur 32 eine Ansicht ist, um eine LED vom Doppel-Heteroübergangstyp zu erklären, auf die die selektive Dotierung in den Figuren 27A und 27B angewandt wird.

Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden unten beschrieben werden.

Figur 2 zeigt eine Halbleiterscheibe mit einer Übergitterstruktur aus GaN/BP gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. In dieser Ausführungsform ist eine GaP-Schicht 2 als eine Pufferschicht auf einem GaP-Substrat 1 gebildet. BP-Schichten 3 und GaN-Schichten 4 sind auf der GaP-Schicht 2 in einem vorher bestimmten Zyklus abwechselnd geschichtet.

Figur 3 zeigt ein (MOCVD-) Gerät für eine chemische Gasphasenabscheidung eines organischen Metalls eines Mehrkammersystems, das verwendet wird, um solch eine Halbleiterscheibe mit einer Übergitterstruktur herzustellen. Nach Figur 3 bezeichnen Bezugsziffern 11, 12 und 13 Quarz-Reaktionsröhren. Erforderliche Quellgase werden jeweils in die Reaktionsröhren 11, 12 und 13 durch Gaszufuhröffnungen zugeführt, die bei

ihren oberen Teilstücken jeweils angeordnet sind. Diese Reaktionsröhren 11, 12 und 13 sind vertikal an einer Kammer 14 angebracht, um sich so durch den oberen Deckel der Kammer 14 zu erstrecken. Ein Substrat 15 ist auf einer Graphit-Aufnahmevorrichtung bzw. einem Graphit-Suszeptor 16 angeordnet. Das Substrat 15 ist genauer auf dem Suszeptor 16 angeordnet, um den Öffnungen der Reaktionsröhren 11, 12 und 13 gegenüberzuliegen, und wird durch eine externe Hochfrequenzwicklung 17 auf eine hohe Temperatur erwärmt. Der Suszeptor 16 ist an einer Quarz-Haltevorrichtung 18 angebracht. Der Suszeptor 16 kann durch eine Antriebswelle durch eine magnetische Fluidichtung bei hoher Geschwindigkeit unter den Reaktionsröhren 11, 12 und 13 bewegt werden. Diese Steueroperation wird durch einen computergeregelten Motor ausgeführt, der außerhalb des Gerätes angeordnet ist. Ein Thermoelement 20 ist bei dem zentralen Teilstück des Suszeptors 16 angeordnet. Das Thermoelement 20 überwacht Temperaturen unmittelbar unter dem Substrat und extrahiert sie bzw. führt sie ab. Ein Schleifring wird für einen Codeteil des Thermoelements 20 verwendet, um eine Verdrehung infolge einer Rotation zu verhindern. Ein Reaktionsgas wird durch einen schnellen abwärts gerichteten Strom eines Wasserstoffgases geschoben, welcher von einer oberen Einspritzungsöffnung 21 strömt, und wird aus einer Auslaßöffnung 22 durch eine Rotationspumpe abgelassen, um so ein Mischen der Gase zu unterdrücken bzw. zu verhindern.

† In dem oben beschriebenen MOCVD-Gerät werden gewünschte Quellgase durch die Reaktionsröhren 11, 12 und 13 zugeführt. Das Substrat 15 wird durch den computergeregelten Motor bewegt. Bei diesem Betrieb kann eine Mehrschichtenstruktur auf dem Substrat 15 bei einer willkürlichen Schichtperiode und mit einer willkürlichen Zusammensetzung gebildet werden. In diesem System können abrupte Änderungen in einer Konzentration leicht realisiert werden, welche durch ein Gasumschaltssystem nicht erhalten werden können. Zusätzlich müssen gemäß diesem System, um eine steile Hetero-Grenzfläche zu bilden, Gase nicht bei hoher Geschwindigkeit umgeschaltet werden. Aus diesem Grund kann das Problem langsamer Zersetzungsraten von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{P}_3$  und dergleichen als Quellgase gelöst werden, indem ihre Flußraten niedrig eingestellt werden.

1 Eine in Figur 2 ausführlich dargestellte Halbleiterscheibe wurde unter Verwendung des in Figur 3 dargestellten MOCVD-Gerätes hergestellt. Die Eigenschaften einer Kristallschicht der hergestellten Scheibe wurden nachgeprüft. Die Ergebnisse werden unten beschrieben werden. Die verwendeten Quellgase waren: Trimethylgallium (TMG) ei-



nes organischen Metalls auf Methylbasis, Trimethylaluminium (TMA), Diboran ( $B_2H_6$ ) oder Triethylbor (TEB); Phosphin ( $PH_3$ ); und Ammoniak ( $NH_3$ ). Die Temperatur des Substrats 15 wurde bei 850 bis 1,150° C; der Druck bei 0,3 atm; und die gesamte Stromrate der Quellgase bei 1 l/min eingestellt. Die Gasstromraten wurden bestimmt, um die Wachstumsrate bei 1  $\mu m/h$  einzustellen. Genauer betrugen die Stromraten der jeweiligen Quellgase:  $1 \times 10^{-6}$  mol/min für TEB;  $1 \times 10^{-6}$  mol/min für TMG;  $5 \times 10^{-4}$  mol/min für  $PH_3$ ; und  $1 \times 10^{-3}$  mol/min für  $NH_3$ . Der Schichtzyklus betrug 5 - 30 nm (50 bis 300 Å). Das Filmdickenverhältnis ( $D_{BP} / D_{GaN} = r$ ) der BP-Schicht 3 zu der Ga-Schicht 4 wurde bei 1 oder 2 gehalten.

Während die erhaltene Übergitterschicht durch Ar-Ionen geätzt wurde, wurden die Signale von B und Ga durch Auger-Elektronenspektroskopie aufgezeichnet. Als ein Ergebnis wurde festgestellt, daß eine abrupte Änderung in Konzentrationen bei jeder Grenzfläche auftrat. Diese abrupte Änderung war im wesentlichen der Entweichlänge eines Auger-Elektrons äquivalent, d.h. etwa 3 nm. Zusätzlich wurde die Lang- bzw. Großperiodenstruktur einer Übergitterschicht mit 50 Zyklen unter Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen nachgeprüft, um eine ausgezeichnete langreichweitige Ordnung zu finden.

Wenn eine Lochmessung einer GaN-Schicht der hergestellten Übergitterschicht durchgeführt wurde, wurde festgestellt, daß die Schicht von einem  $n$ -Leitfähigkeitstyp mit einer Ladungsträgerkonzentration von etwa  $1 \times 10^{-16}$  Atome/cm<sup>3</sup> war und sehr wenige Löcher von N-Atomen aufwies. Es wurde bestätigt, daß, wenn TMG durch TMA substituiert wurde, GaN mit  $Ga_xAl_{1-x}N$  gemischt wurde, um einen Mischkristall zu bilden, und eine Übergitterschicht, die aus dem Mischkristall und einer BP-Schicht besteht, wurde erhalten. Der elektrische Widerstand dieser Übergitterschicht wurde sehr erhöht, wenn  $x$  0,4 oder mehr betrug, und die Schicht erreichte einen hohen Widerstand, so daß sie beinahe als Isolierungsschicht betrachtet werden konnte.

Ein GaN/BP-Übergitter wurde gebildet, indem der Schichtzyklus auf 6 nm (60 Å) oder weniger eingestellt wurde, während  $r = 2$  gehalten wurde. Es wurde aus Beugungsmustern von einem Röntgendiffraktometer festgestellt, daß eine Reflexion, die eine WZ-Struktur beruhend auf GaN darstellt, unklar wurde. Wenn der Schichtzyklus 4 nm (40 Å) oder weniger betrug, wurde eine Reflexion, die darstellte, daß sowohl die GaN- als auch BP-Schichten ZB-Strukturen besaßen, erkannt. Das Gitter wurde jedoch verzerrt bzw. deformiert. Somit wurde bestätigt, daß, falls die Dicken jeder gestapelten Schicht geeignet ausgewählt wurden, ein GaN mit einer ZB-Struktur synthetisiert

werden konnte. Während die Dicke einer BP-Schicht auf 7 nm (70 Å) eingestellt wurde, wurde die Dicke einer GaN-Schicht geändert. Als eine Folge wurde eine GaN-Schicht mit einer ZB-Struktur auf bis zu 5 nm (50 Å) gezüchtet, und ihre Bandlücke wurde linear mit einer Zunahme in der Dicke der GaN-Schicht erhöht.

Ein ähnliches Ergebnis wurde erhalten, wenn eine AlN-Schicht anstelle einer GaN-Schicht gezüchtet wurde. Daher wurde bestätigt, daß, falls ein Filmdickenverhältnis geändert wurde oder ein  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  gezüchtet wurde und ein Zusammensetzungsverhältnis  $x$  geändert wurde, die Bandlücke geändert werden konnte, während eine Gitterkonstante konstant gehalten wurde. Zusätzlich wurde erkannt, daß, falls das Filmdickenverhältnis einer  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schicht zu einer BP-Schicht 1,0 oder mehr betrug, eine Struktur vom indirekten Übergangstyp in eine Struktur vom direkten Übergangstyp umgewandelt wurde.

Wie oben beschrieben zeigt eine Übergitterschicht einen  $n$ -Leitfähigkeitstyp ohne Dotierung. Wenn jedoch Zn durch Mischen von Dimethylzink (DMZ) mit den Quellgasen dotiert wurde, wurde ein  $p$ -Typ-Kristall erhalten. Sowohl eine Trägerkonzentration als auch ein Leitfähigkeitstyp konnten durch Ändern der Menge an DMZ geregelt werden.

Wie oben beschrieben kann gemäß dieser Ausführungsform ein steiler Heteroübergang aus einem Nitrid ( $\text{GaAlN}$ ,  $\text{GaN}$  und  $\text{AlN}$ ) und einem Phosphid (BP) gebildet werden, was in der Vergangenheit zu bilden schwierig war. Daher konnte eine Verbindungshalbleiterscheibe mit einer ZB-Struktur, die eine leichte  $p$ - $n$ -Übergangsregelung gestattet und eine große Bandlücke (2,7 eV) aufweist, erhalten werden. Eine Hochluminanz-LED für blaues Licht und ein Halbleiterlaser für grünes Licht können gebildet werden, indem diese Halbleiterscheibe verwendet wird.

Figur 4 zeigt eine Halbleiterscheibe gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. In dieser Ausführungsform wird eine  $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{B}_{1-x-y}\text{N}_z\text{P}_{1-z}$ -Schicht 5 als ein Mischkristall auf einem GaP-Substrat 1 durch eine GaP-Schicht 2 als eine Pufferschicht gezüchtet.

Figur 5 zeigt ein MOCVD-Gerät zur Herstellung der in Figur 4 dargestellten Halbleiterscheibe. Bezugsziffer 23 bezeichnet eine Quarz-Reaktionsröhre. Quellgase werden von einer Gaszufuhröffnung 24, die bei dem oberen Teil der Reaktionsröhre 23 angeordnet ist, zugeführt. Gase in der Reaktionsröhre 23 werden aus einer Auslaßöffnung 25 abgelassen. Ein Substrat 27 ist auf einem Graphit-Suszeptor 26 angebracht und ist in der Reaktionsröhre 23 angeordnet. Das Substrat 27 wird mittels Induktion durch

eine externe Hochfrequenzwicklung 28 erwärmt. Bezugsziffer 29 bezeichnet ein Thermoelement zum Feststellen der Temperatur des Suszeptors 26.

Wie in Figur 4 dargestellt ist, wurde eine GaP-Schicht 2 auf einem GaP-Substrat 1 gezüchtet, und eine  $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{B}_{1-x-y}\text{N}_z\text{P}_{1-z}$  ( $0 \leq x, y, z \leq 1$ ) wurde auf der resultierenden Struktur unter Verwendung des in Figur 5 dargestellten MOCVD-Gerätes gezüchtet. Die Quellgase waren: Trimethylgallium (TMG) eines organischen Metalls auf Methylbasis, Trimethylaluminium (TMA), Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) oder Triethylbor (TEB); Phosphin ( $\text{PH}_3$ ); und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Die Substrattemperatur wurde auf 850 bis 1,150° C; und der Druck auf 40 Pa (0,3 Torr) eingestellt. Die Stromraten der jeweiligen Quellgase wurden derart eingestellt, daß die Gehalte an N, Al, B und P im wesentlichen die gleichen wurden.

Eine Oberflächenanalyse und eine Zusammensetzungsanalyse der erhaltenen  $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{B}_{1-x-y}\text{N}_z\text{P}_{1-z}$ -Schicht 5 wurde unter Verwendung charakteristischer Röntgenstrahlen durchgeführt, die durch eine Elektronensonde erzeugt wurden. Als ein Ergebnis wurde bestätigt, daß die Gehalte an N, Al, B und P im wesentlichen die gleichen waren. Zu der gleichen Zeit wurde durch Röntgenbeugung bestätigt, daß die gesamte Schicht epitaktisch gezüchtet wurde, um so eine ZB-Struktur aufzuweisen. Zusätzlich wurde bei Beobachtung, wobei ein Transmissions-Elektronenspektroskop verwendet wurde, eine gleichmäßige Gitterfläche erkannt bzw. festgestellt, und es war keine Klumpenfläche vorhanden.

Um einen p-Typ-Kristall zu erhalten, wurde ein ähnliches Kristallwachstumsverfahren durchgeführt, indem Diethylzink (DEZ) mit einem Quellgas gemischt wurde. Es wurde bestätigt, daß der erhaltene Kristall einen spezifischen Widerstand von  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  aufwies und von einem p-Leitfähigkeitstyp war. Seine Photolumineszenz wurde nachgeprüft.

Entsprechend kann in dieser Ausführungsform eine aus BP und GaAlN bestehende Mischkristallschicht erhalten werden, welche eine große Bandlücke besitzt, eine leichte p-n-Übergangsregelung gestattet und eine ausgezeichnete Kristallqualität aufweist.

Ausführungsformen, in welchen die vorliegende Erfindung auf praktisch anwendbare Elemente angewandt wird, werden unten beschrieben werden.

Figur 6 zeigt eine Ausführungsform, in der eine LED eine GaAlN/BP-Übergitterschicht verwendet. Eine Si-dotierte BP-Schicht 32 vom n-Typ wird auf einem Si-dotierten GaP-Substrat 31 von n-Typ bis auf eine Dicke von etwa 2  $\mu\text{m}$  gezüchtet. Eine Si-dotierte GaAlN/BP-Übergitterschicht 33 vom n-Typ mit einer Dicke von etwa 3

$\mu\text{m}$  und eine Mg-dotierte GaAlN/BP-Übergitterschicht 34 vom p-Typ mit einer Dicke von etwa  $2 \mu\text{m}$  werden auf der BP-Schicht 32 sequentiell bzw. aufeinanderfolgend gezüchtet. Ein Kristallwachstum wird durch das in Figur 3 dargestellte MOCVD-Gerät durchgeführt. Genauer werden die Übergitterschichten 33 und 34 gebildet, indem abwechselnd  $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ - und BP-Schichten gestapelt bzw. geschichtet werden, und daher werden Schichten mit einer Dicke von  $1 \text{ nm} + 1 \text{ nm}$  ( $10 \text{ \AA} + 10 \text{ \AA}$ ) wiederholt geschichtet. Die Übergitterschicht 33 vom n-Typ wird gebildet, indem Silan ( $\text{SiH}_4$ ) als ein Dotierstoff verwendet wird, um eine Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17} \text{ Atome/cm}^3$  aufzuweisen, wohingegen die Übergitterschicht 34 vom p-Typ gebildet wird, indem Cyclopentadienyl-Magnesium ( $\text{CP}_2\text{Mg}$ ) als ein Dotierstoff verwendet wird, um eine Trägerkonzentration von  $2 \times 10^{16} \text{ Atome/cm}^3$  aufzuweisen. In-(Indium)-Elektroden 35 und 36 werden jeweils auf den oberen und unteren Oberflächen der Elementscheibe gebildet.

Mit dieser Struktur kann eine Emission von blauem Licht bei hoher Luminanz realisiert werden.

Figur 7 zeigt eine Ausführungsform, in der ein DH-Laser gebildet wird, indem eine GaAlN/BP-Übergitterschicht verwendet wird. Ähnlich der oben beschriebenen Ausführungsform wird in dieser Ausführungsform das in Figur 3 dargestellte MOCVD-Gerät verwendet, um die Übergitterschicht zu bilden. Genauer wird eine Si-dotierte BP-Schicht 42 vom n-Typ als eine Pufferschicht auf einem GaP-Substrat 41 vom n-Typ gebildet. Eine Si-dotierte GaAlN/BP-Übergitterschicht 43 vom n-Typ wird auf der BP-Schicht 42 bis auf eine Dicke von etwa  $1 \mu\text{m}$  gezüchtet, und eine nicht dotierte GaAlN-Übergitterschicht 44 wird auf der resultierenden Struktur bis auf eine Dicke von etwa  $0,1 \mu\text{m}$  gezüchtet. Zusätzlich wird eine Mg-dotierte GaAlN/BP-Übergitterschicht 45 vom p-Typ auf der resultierenden Struktur bis auf eine Dicke von etwa  $1 \mu\text{m}$  gezüchtet. Die nicht dotierte Übergitterschicht 44 dient als eine aktive Schicht. Jede der Übergitterschichten 43 bis 45 weist eine Zusammensetzung bzw. Struktur aus  $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ - und BP-Schichten auf, die abwechselnd geschichtet sind. Jede der p- und n-Typ-Übergitterschichten 45 und 43 wird in einem Zyklus von  $0,7 \text{ nm} + 1,3 \text{ nm}$  ( $7 \text{ \AA} + 13 \text{ \AA}$ ), d.h.  $2 \text{ nm}$  ( $20 \text{ \AA}$ ), gebildet und besitzt eine Bandlücke von etwa  $3,0 \text{ eV}$ . Die nicht dotierte Übergitterschicht 44 wird in einem Zyklus von  $0,5 \text{ nm} + 0,5 \text{ nm}$  ( $5 \text{ \AA} + 5 \text{ \AA}$ ), d.h.  $1 \text{ nm}$  ( $10 \text{ \AA}$ ), gebildet und besitzt eine Bandlücke von  $2,7 \text{ eV}$ . Die Übergitterschicht 43 vom n-Typ wird beim Dotieren von Si, wobei  $\text{SiH}_4$  verwendet wird, gebildet und weist eine Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17} \text{ Atome/cm}^3$  auf. Die Übergitterschicht 45

vom p-Typ wird beim Dotieren von Mg, wobei  $\text{CP}_2\text{Mg}$  verwendet wird, gebildet und weist eine Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17}$  Atome/ $\text{cm}^3$  auf. In-(Indium)-Elektroden 46 und 47 werden auf den oberen beziehungsweise unteren Oberflächen der resultierenden Struktur gebildet.

Eine Emission von blauem Licht kann durch die DH-Schicht dieser Ausführungsform realisiert werden.

Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die oben beschriebenen Ausführungsformen begrenzt. Zum Beispiel können In, Tl und dergleichen als Gruppe-III-Elemente anstelle von Ga, Al und B gemischt werden, und As, Sb, Bi und dergleichen können als Gruppe-V-Elemente gemischt werden. Als Quellgase können Triethylgallium (TEA) für Ga verwendet werden; ein organisches Metall einer Ethylgruppe wie zum Beispiel Triethylaluminium (TEA) für Al; und Trimethylbor (TMB) für B. Anstelle von Ammoniak als Quellmaterial für N können ein Stickstoffgas, Hydrazin ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) oder eine organische Metallverbindung, ein Addukt genannt, wie zum Beispiel  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}_3$  oder  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_3$  verwendet werden.

Die Verbindungshalbleitermaterialien der vorliegenden Erfindung, d.h. ein Halbleiter mit einer GaAlN- und BP-Übergitterstruktur oder ein Halbleiter mit einem Mischkristall aus  $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{B}_{1-x-y}\text{N}_z\text{P}_{1-z}$ , bestehen aus einer Kombination von direkten und indirekten Übergangstypen und einer Kombination von WZ- und ZB-Strukturen mit verschiedenen Charakteristiken. Aus diesem Grund sind in solch einem Material auftauchende Probleme, daß die Bindungslängen von Al-N und B-N im Vergleich mit anderen Bindungslängen besonders kurz sind und AlN einen hohen Widerstand besitzt. Wie oben beschrieben ist es wesentlich, daß  $x + y$  im wesentlichen gleich  $z$  ist, um eine stabile Existenz dieses Halbleitermaterials zu gestatten.

Kristallstrukturen werfen ein wichtiges Problem auf. Im allgemeinen neigt ein Kristall mit einer starken Ionisationstendenz dazu, eine hexagonale Struktur zu besitzen, und ein Dotieren einer p-Typ-Verunreinigung ist tendenziell schwierig. Dies kann der Fall sein, weil schwere Löcher eine Bandentartung infolge der Effekte des Kristallfeldes beruhend auf einer starken einachsigen Isotropie einer Hexagonalstruktur aufheben und ein Band bilden, welches einen Valenzbandscheitel ausbildet. Aus diesem Grund überlegt man sich, daß befriedigende p-n-Übergänge nicht aus Gruppe-II-VI-Verbindungen erhalten werden können, die dazu neigen, WZ-Strukturen zu besitzen. Im Hinblick auf die oben beschriebenen Punkte sind Kristalle mit kubischen Strukturen wesentlich für eine Bildung von p-n-Übergängen. Weil AlN und GaN große Bandlücken

von 6,2 eV beziehungsweise 3,4 eV aufweisen und vom direkten Übergangstyp sind, werden sie vorzugsweise zur Bildung von p-n-Übergängen verwendet. Jedoch weisen beide Kristalle aus AlN und GaN WZ-Strukturen auf. Eine Verbindung BP aus B und P, welche die verbleibenden Elementarbestandteile sind, besitzt eine kleine Bandlücke von etwa 2,0 eV und ist von einem indirekten Übergangstyp. Jedoch weist sie eine ZB-Struktur auf. Daher wird die untere Grenze von B und P als Verbindungen vom ZB-Typ, die notwendig ist, um einen Kristall vom ZB-Typ zu erhalten, bestimmt. Gemäß den durch die Erfinder durchgeführten Experimenten war es erforderlich, daß die untere Grenze von B- und P-Komponenten 0,2 betrug, d.h.  $x + y = z \leq 0,8$ . Falls sie 0,2 überstieg, begannen einige Kristalle, eine WZ-Struktur zu zeigen.

Bandstrukturen werfen ein anderes Problem auf. BP ist von einem indirekten Übergangstyp, der ein Valenzband bei dem X-Punkt besitzt. Al ist von einem direkten Übergangstyp, der den unteren Teil eines Valenzbandes bei dem  $\Gamma$ -Punkt aufweist. Figur 8 zeigt Änderungen in einer Bandlücke und Position des unteren Teils eines Valenzbandes beruhend auf der Zusammensetzung eines Mischkristalls, die von diesen Materialien erwartet werden. Genauer zeigt Figur 8 Änderungen in einer Bandstruktur wegen zweier Pseudo-Zweielement-Strukturen ( $\text{Al}_a\text{N}_a\text{B}_{1-a}\text{P}_{1-a}$ ,  $\text{Ga}_b\text{N}_b\text{B}_{1-b}\text{P}_{1-b}$ ;  $0 \leq a, b \leq 1$ ) aus BP und AlN und BP und GaN. Nach Figur 8 bezeichnen Bezugssymbole X,  $\Gamma$  und A Positionen der unteren Teile von Valenzbändern. Solch eine lineare Approximation wird als eine befriedigend genaue Approximation in einem Mischkristall aus GaAs-AlAs betrachtet. Ein Laser, der eine stabile Oszillation ausführen kann, ist durch Materialien vom indirekten Übergangstyp nicht realisiert worden. Um lichtemittierende Elemente zu realisieren, ist es wichtig, Materialien vom direkten Übergangstyp zu verwenden. Daher wird das Verhältnis einer Nitridkomponente zu einer Boridkomponente auf große Werte festgelegt, um ein Material vom indirekten Übergangstyp in ein Material vom direkten Übergangstyp umzuwandeln. Es ist aus Figur 8 offensichtlich, daß eine Bandstruktur im wesentlichen auf der Grundlage des Wertes  $x + y$  bestimmt ist und daß eine Bandstruktur nicht sehr von dem Verhältnis von  $x$  zu  $y$  abhängt. Daher fällt hinsichtlich einer Übergitterschicht und einer Mischkristallschicht, um einen direkten Übergangstyp aufrechtzuerhalten, eine durchschnittliche Zusammensetzung in dem Bereich von  $0,6 \leq x + y = z$ , in welchem der Gehalt an einem Nitrid groß ist.

Das Komponentenverhältnis von Gruppe-III-Elementen muß betrachtet werden. Falls die Konzentration von Al erhöht wird, wird eine AlN-Komponente in einer Menge

erhöht, um eine Bandlücke effektiv zu vergrößern. AlN besitzt jedoch eine kleine Gitterkonstante oder Bindungslänge verglichen mit GaN und BP. Daher ist AlN hinsichtlich einer Gitteranpassung nicht vorzuziehen. Zusätzlich besitzt AlN im allgemeinen einen hohen spezifischen Widerstand von  $10^{10} \Omega\text{-cm}$  oder mehr und wirft daher ein Problem als ein Elementarbestandteil auf. Wenn ein Mischkristall unter Verwendung von AlN gebildet werden soll, kann, falls eine Bindung von Al-P gebildet wird, ein kubischer Kristall mit einem niedrigen Widerstand gebildet werden. Er besitzt jedoch eine große Bindungslänge von 2,36 Å. Dies kann zur Bildung einer instabilen Verbindung AlP vom indirekten Übergangstyp führen, und daher ist eine Zunahme in einer Al-Konzentration nicht wünschenswert.

Figur 9 zeigt Änderungen in einer Bindungslänge eines Mischkristalls AlGaIn hinsichtlich einer Zusammensetzung. Wenn  $\text{Al} : \text{Ga} = 1 : 1$  gilt, beträgt eine Bandlücke etwa 4,8 eV, was groß genug ist, um einem ultravioletten Bereich zu entsprechen. Eine Fehlanpassung von Bindungslängen erreicht jedoch hinsichtlich BP 2 %. Daher muß ein Gehalt  $y$  an Al auf etwa  $y \leq 2x$  begrenzt werden.

Was eine Übergitterschicht betrifft, neigen Elektronen dazu, lokal in einer der Schichten zu existieren. Falls Elektronen lokal in einer dicken Schicht verglichen mit einer mittleren freien Weglänge vorhanden sind, können die Charakteristiken einer Übergitterstruktur nicht erhalten werden. Zusätzlich wird, weil eine elektrische Leitfähigkeit erniedrigt wird, eine Bildung eines Elements schwierig. Daher ist die obere Grenze eines Schichtzyklus unvermeidlich bestimmt.

Eine Ausführungsform, in der die oben beschriebenen vorzuziehenden Zusammensetzungen und dergleichen in Betracht gezogen werden, wird unten beschrieben werden.

Figur 10 zeigt eine Scheibe mit einer GaAlIn/BP-Übergitterstruktur von solch einer Ausführungsform. Das in Figur 3 dargestellte MOCVD-Gerät wurde verwendet, um diese Scheibe mit einer Übergitterstruktur herzustellen. Gemäß dieser Scheibe wurde eine GaP-Schicht 52 als eine Pufferschicht auf einem GaP-Substrat 51 gebildet. BP- und GaAlIn-Schichten 53 und 54 wurden abwechselnd auf der GaP-Schicht 52 geschichtet. Der Schichtzyklus wurde auf 5 bis 30 nm (50 bis 300 Å) festgelegt. Die Dicken der BP- und GaAlIn-Schichten 53 und 54 wurden wie 1 : 1 festgelegt. Die Quellgase waren: Trimethylaluminium (TMA); Trimethylgallium (TMG); Triethylbor (TEB); Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ); und Phosphin ( $\text{PH}_3$ ). Die Substrattemperatur wurde auf 850 bis 1,150° C; der Druck auf 0,3 atm; und die gesamte Stromrate der Quellgase auf 1 l/min eingestellt bzw. festgelegt. Die Gasstromraten wurden festgelegt, um eine Wachs-

tumsrate von  $1 \mu\text{m/h}$  einzustellen. Die ungefähren Gasstromraten betrugen: TMA :  $1 \times 10^{-6}$  mol/min; TMG:  $1 \times 10^{-6}$  mol/min; TEB:  $1 \times 10^{-6}$  mol/min;  $\text{PH}_3$  :  $5 \times 10^{-4}$  mol/min;  $\text{NH}_3$  :  $1 \times 10^{-3}$  mol/min. Ein Dotieren wurde ausgeführt, indem Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Cyclopentadienyl-Magnesium ( $\text{CP}_2\text{Mg}$ ) mit den Quellgasen gemischt wurden.

Die Eigenschaften der erhaltenen Scheibe mit Übergitterstruktur wurden gemessen. In einer Lochmessung einer nicht dotierten GaN-Schicht, die in einem vorbereitenden Schritt gezüchtet wurde, zeigte die Schicht einen  $n$ -Leitfähigkeitstyp mit einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{16}$  Atome/ $\text{cm}^3$  und eine Lochbeweglichkeit von etwa  $150 \text{ cm}^2/\text{Vsek}$ . Das heißt, es wurde bestätigt, daß die Anzahl von Löchern von N-Atomen sehr gering war. Die AlN-Schicht zeigte einen hohen spezifischen Widerstand von  $1 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$  oder mehr. Während ein Stickstoffteil einer Übergitterschicht eines Schichtzyklus von 4 nm ( $40 \text{ \AA}$ ) in einen Mischkristall mit AlN umgewandelt wurde, wurde der elektrische Widerstand sehr erhöht, wenn ein Wert  $\underline{w}$  0,65 oder mehr in dem Bereich einer Zusammensetzung von  $\text{Al}_w\text{Ga}_{1-w}\text{N}$  ( $0 \leq w \leq 1$ ) betrug, und der Kristall selbst begann, sich zu verschlechtern.

Figur 11 zeigt Änderungen im spezifischen Widerstand  $\rho$  dieser Übergitterstruktur infolge ihrer Al-Zusammensetzung. Es ist aus Figur 11 offenbar, daß das Verhältnis des Gehalts an Al zu dem an Ga auf 2 : 1 im Maximum begrenzt werden sollte.

Figur 12 zeigt Ergebnisse, die erhalten wurden, indem Änderungen im spezifischen Widerstand nachgeprüft wurden, wenn nur ein Schichtzyklus geändert wurde, während das Zusammensetzungsverhältnis einer Stickstoffschicht auf  $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$  festgelegt ist. Falls der Schichtzyklus sehr klein ist, d.h. eine Schicht mit einer Dicke, welche wenigen Atomen entspricht, sind die Effekte einer strukturellen Störung oder von Defekten stark. In diesem Fall ist der Widerstand tendenziell groß. Im allgemeinen ist der Widerstand dem einer einzelnen GaN-Schicht beinahe gleich. Jedoch beginnt der Widerstand, bei einem Schichtzyklus von etwa 5 nm ( $50 \text{ \AA}$ ) zuzunehmen, und erreicht einen dreimal größeren Wert als der einer Schicht eines kurzen Zyklus bei 10 nm ( $100 \text{ \AA}$ ). Dies kann der Fall sein, weil Elektronen in einer der Schichten lokal vorhanden sind.

Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann, falls das Verhältnis der Dicke einer AlGa<sub>w</sub>N- zu der einer BP-Schicht ( $r = D_{\text{AlGa}w\text{N}}/D_{\text{BP}}$ ) oder der Gehalt  $\underline{w}$  von  $\text{Al}_w\text{Ga}_{1-w}\text{N}$  geändert wird, eine Bandlücke geändert werden, während Gitterkonstanten ungeändert gehalten werden. Daher überlegt man sich, daß eine Halbleiterschicht mit gewünschten Charakteristiken erhalten werden kann, indem eine Zusammensetzung



und Schichtstruktur auf der Grundlage des Prinzips der vorliegenden Erfindung durch Verwendung des in Figur 3 dargestellten Gerätes vorhergesagt und gezüchtet werden. Es wird jedoch aus einer Bildung einer Mehrschichtenscheibe festgestellt, daß eine Halbleiterschicht mit einer großen Bandlücke nicht notwendigerweise aus einer willkürlichen Zusammensetzung und einer willkürlichen Schichtstruktur erhalten werden kann.

Figur 13 zeigt eine Schnittstruktur einer LED vom Einzel-Heteroübergangstyp, die als eine Probe angefertigt wird, indem der oben beschriebene Halbleiter mit Übergitterstruktur verwendet wird. Eine BP-Schicht 62 vom p-Typ mit einer Dicke von  $2\text{ }\mu\text{m}$  und einer Trägerkonzentration von  $3 \times 10^{17}$  Atome/ $\text{cm}^3$  als einer Pufferschicht wird auf einem Zn-dotierten GaP-Substrat 61 vom p-Typ mit einer Trägerkonzentration von  $5 \times 10^{17}$  Atome/ $\text{cm}^3$  gebildet. Eine  $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ /BP-Übergitterschicht 63 vom p-Typ mit einer Dicke von  $2\text{ }\mu\text{m}$  und einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17}$  Atome/ $\text{cm}^3$  und eine  $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ /BP-Übergitterschicht 64 vom n-Typ mit einer Dicke von  $2\text{ }\mu\text{m}$  und einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{16}$  Atome/ $\text{cm}^3$  werden auf der resultierenden Struktur sequentiell gebildet. Indem ein Filmdickenverhältnis  $z$  einer Übergitterschicht bei diesem Teil geändert wird, wird die Bandlücke geändert. Eine GaN-Schicht 65 vom n-Typ als eine Kontaktschicht wird auf der resultierenden Struktur gebildet. Ohmsche Elektroden 66 und 67 werden auf der oberen und unteren Oberfläche der LED gebildet.

Figur 14 zeigt Änderungen in einer Luminanz der so erhaltenen LED infolge bzw. als Funktion eines durchschnittlichen Zusammensetzungsverhältnisses  $z$ . In diesem Fall genügt eine durchschnittliche Zusammensetzung  $x + y = z$ , und die Übergitterstruktur wird realisiert, indem das Stickstoff-Zusammensetzungsverhältnis  $z$  als ein Parameter verwendet wird. Es tritt beinahe keine Lichtemission in dem Bereich auf, in dem der Wert  $z$  klein ist, und eine BP-Schicht vom indirekten Übergangstyp belegt den Großteil des Bereiches der LED. Wenn der Wert  $z$  erhöht wird, wird die Bandstruktur von einem direkten Übergangstyp in einen indirekten Übergangstyp bei  $z = 0,5$  umgewandelt. Daher wird ihre Luminanz abrupt erhöht. Mit einer Zunahme im Wert  $z$  wird die Bandlücke vergrößert. Als eine Folge wird die Wellenlänge des emittierten Lichts verkürzt. Die Luminanz erreicht ihren Maximalwert nahe  $z = 0,7$  und wird danach abrupt erniedrigt. Der Grund, warum die Luminanz auf diese Weise erniedrigt wird, ist, daß einige Kristalle in eine WZ-Struktur umgewandelt werden, und ein ausgezeichnete p-Typ-Kristall kann nicht erhalten werden. Genauer ist es in diesem Bereich schwierig, einen p-Typ-Kristall mit einem niedrigen Widerstand zu bilden. Unter Röntgenbeugung werden Spitzen bzw. Maxima, welche eine ZB-Struktur darstellen,

undeutlich, und eine Reflexion infolge einer WZ-Struktur wird tatsächlich erkannt bzw. festgestellt werden. Bei  $z = 0,85$  oder mehr werden die meisten der Kristalle in eine WZ-Struktur umgewandelt, und daher kann keine p-Typ-Schicht erhalten werden, und es wird keine Lichtemission erkannt bzw. festgestellt.

Figur 15 ist eine Schnittansicht eines Lasers vom Doppel-Heteroübergangs-(DH)-Typ, wobei eine Übergitterstruktur ähnlich der einen, die oben beschrieben wurde, verwendet wird. Eine Si-dotierte BP-Pufferschicht 72 vom p-Typ mit einer Trägerkonzentration von  $5 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup> ist auf einem Si-dotierten GaP-Substrat 71 vom n-Typ mit einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{18}$  Atome/cm<sup>3</sup> gebildet, um eine Dicke von 2  $\mu$ m aufzuweisen. Eine AlGaIn/BP-Übergitterschicht vom n-Typ (Si-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1  $\mu$ m) 73 als eine erste Überzugsschicht, eine nicht dotierte AlGaIn/BP-Übergitterschicht (Trägerkonzentration:  $2 \times 10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 0,1  $\mu$ m) 74 als eine aktive Schicht und eine AlGaIn/BP-Übergitterschicht vom p-Typ (Mg-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1  $\mu$ m) 75 als eine zweite Überzugsschicht sind auf der resultierenden Struktur sequentiell gebildet. Danach wird eine BP-Schicht vom n-Typ (Si-Dotierung; Trägerkonzentration:  $2 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1  $\mu$ m) 76 mit einer streifenförmigen Öffnung als eine Strombegrenzungsschicht auf der resultierenden Struktur gebildet. Eine BP-Schicht vom p-Typ (Mg-Dotierung; Trägerkonzentration:  $5 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>) 77 als eine Kontaktschicht wird auf der resultierenden Struktur gebildet. Ohmsche Elektroden 78 und 79 werden auf den unteren und oberen Oberflächen der resultierenden Struktur gebildet, wobei somit ein DH-Laser fertiggestellt wird.

Figur 16 zeigt Ergebnisse, die erhalten wurden, indem Änderungen in einer Schwellenstromdichte mit Änderungen im Gehalt  $z$  des Übergitter-Halbleiters dieses DH-Lasers in der gleichen Weise wie die der oben beschriebenen LED gemessen wurden. Ähnlich der oben beschriebenen LED wird  $x + y = z$  erfüllt. Wenn ein Stickstoff-Zusammensetzungsverhältnis  $z = 0,45$  vorliegt, beträgt der Schwellenwert etwa 100 kA/cm<sup>2</sup>. Der Schwellenwert liegt bei dem Minimalwert, d.h. 50 kA/cm<sup>2</sup>, nahe  $z = 0,75$ . Wenn  $z = 0,85$  oder mehr vorliegt, wird der Schwellenwert abrupt erhöht, und eine Oszillation wird unmöglich. Es wurde bestätigt, daß ein befriedigender p-n-Übergang nicht gebildet werden konnte, indem nur Nitride verwendet wurden, und daher konnte ein lichtemittierendes Element nicht hergestellt werden.

In den oben beschriebenen Ausführungsformen verwenden die LED und der DH-Laser Übergitter-Halbleiter, um lichtemittierende Schichten zu bilden, und das Film-

dickenverhältnis  $\underline{r}$  wird geändert, während das Zusammensetzungsverhältnis von Al zu Ga und der Schichtzyklus jeder Übergitterschicht festgelegt sind, um Bandlücken zu ändern. Jedoch können die Bandlücken leichter geändert werden, indem das Zusammensetzungsverhältnis von Al zu Ga geändert wird. In diesem Fall kann, falls die Al-Konzentration einfach erhöht wird, nur eine n-Typ-Schicht mit hohem Widerstand erhalten werden. Falls die Bandlücken durch dieses Verfahren geändert werden sollen, muß der Gehalt an Nitridkomponenten auf einen bestimmten Wert erniedrigt werden.

In den Ausführungsformen der oben beschriebenen LED und des DH-Lasers kann der Halbleiter mit einer Übergitterschicht durch einen Halbleiter mit einem Mischkristall mit einer Zusammensetzung aus  $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{B}_{1-x-y}\text{N}_z\text{P}_{1-z}$  ( $0 \leq x, y, x + y \leq z$ ) eines ZB-Typs substituiert werden. Um durch Verwenden des in Figur 3 dargestellten MOCVD-Gerätes solch einen Mischkristall zu erhalten, wird eine Bewegung eines Substrats, das einem Kristallwachstum unterzogen bzw. ausgesetzt wird, gestoppt, und ein Reaktionsgas, welches durch Mischen vorher bestimmter Komponenten erhalten wird, wird durch eine einzelne Reaktionsröhre zugeführt. In diesem Fall ist es jedoch wichtig, um eine Reaktion zwischen Quellgasen zu verhindern, das Reaktionsgas in dem unmittelbar vorhergehenden Abschnitt der Reaktionsröhre zu mischen.

Solch ein Mischkristall wurde tatsächlich hergestellt, und es wurde durch Röntgenbeugung bestätigt, daß der gesamte Kristall epitaktisch gezüchtet wurde, um eine Struktur vom ZB-Typ bei dem Bereich von  $x+y = z \leq 0,75$  zu besitzen. Bei Beobachtung mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop wurde eine gleichförmige Gitterfläche beobachtet, und es wurden keine Klumpenflächen beobachtet. In einer Probe ohne Ga mit einer Zusammensetzung von Al und B, die als 1 : 1 festgelegt wurde, wurde der elektrische spezifische Widerstand eines Kristalls bei einem relativ hohen Wert von  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  oder mehr eingestellt. Bei einer Lochmessung wies der Mischkristall eine n-Typ-Trägerkonzentration von etwa  $10^{18}$  Atome/ $\text{cm}^3$  auf. Wie im allgemeinen angenommen wird, beruht dieses Phänomen wahrscheinlich auf N-Atomlöchern der AlN-Schicht. Die Lochbeweglichkeit war so niedrig wie etwa  $50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sek}$ . Wenn Mischkristalle mit einer Abweichung von 5 % oder mehr von der Bedingung von  $z = x + y$  gebildet wurden, wurde bestätigt, daß die Halbwertsbreite eines Schwarzmaximums auf 0,2 Grad oder mehr erhöht wurde und die Spitzenintensität außerordentlich erniedrigt wurde.

Figur 17 zeigt Änderungen in einer Halbwertsbreite bezüglich einer Zusammensetzungsabweichung  $\delta$ , wenn  $x = 0,2$ ,  $y = 0,3$  und  $z = 0,5 \pm \delta$  gelten. Wenn die Abweichung  $\delta$  groß ist, kann nicht angenommen werden, daß eine gleichförmige Misch-

kristallschicht auf einem Substrat epitaktisch gezüchtet wird. Ein Mischkristall kann mit einem großen Freiheitsgrad in dem Bereich von Zusammensetzungsverhältnissen gezüchtet werden. Jedoch kann ein einzelner Kristall mit einer gleichförmigen Zusammensetzung sogar in einem kleinen Bereich nicht erhalten werden.

Wenn ein lichtemittierendes Element unter Verwendung neuer Verbindungshalbleitermaterialien der vorliegenden Erfindung gebildet werden soll, ist eine Auswahl eines Substrats, welches für Emissionswellenlängen transparent ist und eine Gitteranpassung erlaubt, schwierig. Aus diesem Grund wird eine Lichtausbeuteeffizienz wegen einer Lichtabsorption eines Substrats unerwünschterweise vermindert. Zusätzlich wirkt wegen einer Gitterfehlانpassung eine Spannung bzw. Beanspruchung auf eine lichtemittierende Schicht. Ausführungsformen, in denen die oben beschriebenen Nachteile beseitigt werden, werden unten beschrieben werden. In den nachfolgenden Ausführungsformen wird ähnlich den oben beschriebenen Ausführungsformen eine Halbleiterschicht, die eine große Bandlücke aufweist und aus einer Übergitterstruktur oder einem Mischkristall besteht, auf einem Substrat gebildet. Danach wird das Substrat oder eine Pufferschicht entfernt, um eine Lichtausbeuteeffizienz zu verbessern.

Figur 18 zeigt eine LED mit einer Doppel-Heteroübergangsstruktur gemäß einer der obigen Ausführungsformen. Diese LED enthält eine Doppel-Heteroübergangsstruktur, die aus einer AlGaIn/BP-Übergitterschicht 81 vom p-Typ, einer nicht dotierten AlGaIn/BP-Übergitterschicht 82 und einer AlGaIn/BP-Übergitterschicht 83 vom n-Typ und einer dicken AlGaIn-Kontaktschicht 84 vom n-Typ mit einer WZ-Struktur besteht, die auf der Doppel-Heteroübergangsstruktur ausgebildet ist. Ohmsche Elektroden 85 und 86 sind jeweils auf den n- und p-Typ-Schichtseiten gebildet.

Diese LED wurde durch Verwendung des in Figur 3 dargestellten MOCVD-Gerätes hergestellt. Die Herstellungsschritte werden unten ausführlich beschrieben werden.

Die Quellgase waren: TMA, TMG, TEB,  $\text{NH}_3$  und  $\text{PH}_3$ . Die Substrattemperatur wurde bei 850 bis 1,150° C; der Druck bei 0,3 atm; und die gesamte Stromrate der Quellgase bei 1 l/min eingestellt. Die jeweiligen Gasstromraten wurden für eine Wachstumsrate von 1  $\mu\text{m/h}$  festgelegt. Die Stromraten der jeweiligen Quellgase betrugen: TMA:  $1 \times 10^{-6}$  mol/min; TMG:  $1 \times 10^{-6}$  mol/min; TEB:  $1 \times 10^{-6}$  mol/min;  $\text{PH}_3$  :  $5 \times 10^{-4}$  mol/min und  $\text{NH}_3$  :  $1 \times 10^{-3}$  mol/min. Si und Mg wurden jeweils als n- und p-Typ-Dotierstoffe verwendet. Si wurde dotiert, indem Silan ( $\text{SiH}_4$ ) mit einem Quellgas gemischt wurde, und Mg wurde dotiert, indem Cyclopentadienyl-Magnesium ( $\text{CP}_2\text{Mg}$ ) mit einem Quellgas gemischt wurde.

Eine 0,1  $\mu\text{m}$  dicke BP-Pufferschicht vom p-Typ wird auf einem Zn-dotierten GaP-Substrat vom p-Typ gebildet. Eine AlGaIn/BP-Übergitterschicht 81 vom p-Typ (Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/ $\text{cm}^3$ ; Dicke: 2  $\mu\text{m}$ ; Bandlücke: 3,0 eV), eine nicht dotierte AlGaIn/BP-Übergitterschicht 82 (Dicke: 0,5  $\mu\text{m}$ ; Bandlücke: 2,7 eV) und eine AlGaIn/BP-Übergitterschicht 83 vom n-Typ (Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/ $\text{cm}^3$ ; Dicke: 2  $\mu\text{m}$ ; Bandlücke: 3,0 eV) werden auf der Pufferschicht sequentiell bzw. aufeinanderfolgend gezüchtet. Von den geschichteten Teilen dieser DH-Struktur besteht ein Teil mit einer Bandlücke von 3,9 eV aus  $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$  (1,3 nm (13 Å))/BP (0,7 nm (7 Å)), und ein nicht dotierter Teil mit einer Bandlücke von 2,7 eV besteht aus  $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$  (1 nm (10 Å))/BP (1 nm (10 Å)). Dieser geschichtete Teil wird bei einem Schichtzyklus von 2 nm (20 Å) gebildet. Eine Kontaktschicht 84 (Trägerkonzentration:  $5 \times 10^{17}$  Atome/ $\text{cm}^3$ ; Bandlücke: 3,4 eV), die aus einem Si-dotierten n-Typ-AlGaIn besteht, wird auf der DH-Struktur bis auf eine Dicke von 30  $\mu\text{m}$  gezüchtet. Diese Kontaktschicht 84 weist eine ZB-Struktur nahe der Grenzfläche mit der AlGaIn/BP-Schicht 83 vom n-Typ auf. Jedoch wird, falls die Schicht 84 dick gezüchtet wird, ein Großteil von ihr ein WZ-Typ. Diese Schicht ist für Emissionswellenlängen transparent. Zusätzlich besitzt diese Schicht eine hohe Wachstumsrate und ist daher für eine dicke Schicht, wie zum Beispiel eine Kontaktschicht, geeignet.

Bei Bildung der jeweiligen Halbleiterschichten auf diese Weise wird die GaP-Substratseite poliert und geätzt, indem eine 2 %ige Brommethylalkohollösung verwendet wird, wobei somit das Substrat und die BP-Pufferschicht vollständig entfernt werden. Schließlich werden In-(Indium)-Elektroden 85 und 86 auf den unteren und oberen Oberflächen der resultierenden Struktur gebildet, um die in Figur 18 dargestellte LED zu vervollständigen.

Gemäß dieser Ausführungsform wird die dicke Kontaktschicht zurückgelassen, und das Substrat und die Pufferschicht werden entfernt, um einen Verlust infolge einer Lichtabsorption zu verhindern. Eine Emission von blauem Licht von 20 mcd, was etwa die doppelte der einer LED mit einem Substrat war, wurde bestätigt. Eine unnötige Spannung bzw. Beanspruchung wirkt wegen einer Entfernung des Substrats nicht auf den lichtemittierenden Teil, und daher wird die Zuverlässigkeit verbessert.

Die gleichen Effekte wie oben beschrieben können erhalten werden, falls ein Mischkristall mit einer Zusammensetzung ähnlich der der AlGaIn/BP-Übergitterstruktur für den lichtemittierenden Schichtteil anstelle der AlGaIn/BP-Übergitterstruktur verwendet wird. Ähnlich der DH-Struktur der lichtemittierenden Schicht können

die Effekte, die durch Entfernung eines Substrats erhalten werden, von einer Homoübergangsstruktur und einer Einzel-Heteroübergangsstruktur erwartet werden.

Figur 19 zeigt eine LED vom Einzel-Heteroübergangstyp mit Kontaktschichten, die nur bei Teilen nahe ihrer Elektroden zurückgelassen wurden, gemäß noch einer anderen Ausführungsform. Diese Ausführungsform verwendet grundsätzlich die gleichen Materialien und das gleiche Verfahren wie diejenigen der unter Bezugnahme auf Figur 18 beschriebenen Ausführungsform. Genauer wird eine BP-Schicht vom p-Typ (Trägerkonzentration:  $2 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; Dicke: 5 µm) 91, welche sowohl als eine Pufferschicht als auch als eine Kontaktschicht dient, auf einem Zn-dotierten GaP-Substrat vom p-Typ gebildet. Eine AlGaIn/BP-Übergitterschicht vom p-Typ (Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; Dicke: 3 µm; Schichtzyklus: 1,3 nm / 0,7 nm (13 Å / 7 Å)) 92 als ein lichtemittierender Teil und eine AlGaIn/BP-Übergitterschicht vom n-Typ (Trägerkonzentration:  $2 \times 10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup>; Dicke: 3 µm; Schichtzyklus: 1 nm / 1 nm (10 Å / 10 Å)) 93 werden auf der resultierenden Struktur sequentiell gezüchtet. Zusätzlich wird eine BP-Schicht 94 vom n-Typ als eine Kontaktschicht auf der resultierenden Struktur bis auf eine Dicke von 5 µm gezüchtet. Entsprechend weist in dieser Ausführungsform jede Übergitterschicht eine Zusammensetzung von Al<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>In/BP und einen Schichtzyklus von 2 nm (20 Å) auf.

Beim Wachstum des Kristalls wird das GaP-Substrat durch Ätzen in der gleichen Weise wie in der vorigen Ausführungsform beschrieben entfernt. In-(Indium)-Elektroden 95 und 96 werden auf den oberen und unteren Oberflächen der resultierenden Struktur gebildet, und die BP-Schichten 91 und 94 werden dann geätzt, indem die Elektroden als Ätzmasken verwendet werden, wobei somit die in Figur 19 dargestellte Struktur erhalten wird.

Entsprechend kann in dieser Ausführungsform, indem das Substrat und die nicht notwendigen Kontaktschichten durch Ätzen entfernt werden, eine LED für blaues Licht mit hoher Luminanz und einer langen Lebensdauer erhalten werden. In dieser Ausführungsform kann ein Mischkristallfilm, welcher der Übergitterschicht äquivalent ist, anstelle davon verwendet werden.

Figur 20 zeigt eine LED mit Puffer- und Kontaktschichten, deren Dicken zu klein sind, um das Problem einer Lichtabsorption aufzuwerfen, gemäß noch einer anderen Ausführungsform. Eine BP-Pufferschicht 101 vom p-Typ mit einer Dicke von 0,1 µm und einer Trägerkonzentration von  $3 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup> ist auf einem Zn-dotierten GaP-Substrat vom p-Typ gebildet. Eine AlGaIn/BP-Übergitterschicht 102 vom p-Typ

(Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; Dicke: 2  $\mu$ m; Bandlücke: 3,0 eV), eine nicht dotierte AlGaIn/BP-Übergitterschicht 103 (Dicke: 0,5  $\mu$ m; Bandlücke: 2,7 eV) und eine AlGaIn/BP-Übergitterschicht 104 vom n-Typ (Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; Dicke: 2  $\mu$ m; Bandlücke: 3,0 eV) werden auf der Pufferschicht sequentiell gezüchtet. Diese DH-Struktur ist der Struktur der unter Bezugnahme auf Figur 18 beschriebenen Ausführungsform identisch. Eine Si-dotierte BP-Schicht vom n-Typ (Trägerkonzentration:  $3 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>) 105 wird auf der DH-Struktur bis auf eine Dicke von 0,1  $\mu$ m gezüchtet. Nachdem die jeweiligen Halbleiterschichten gebildet sind, wird eine mechanische Polierung durchgeführt, und das GaP-Substrat wird durch Ätzen entfernt, indem eine 2 %ige Brommethylalkohollösung verwendet wird. Anschließend werden In-(Indium)-Elektroden 106 und 107 gebildet.

Wie in dieser Ausführungsform beschrieben ist, sogar falls Kontaktschichten zurückgelassen werden und falls sie sehr dünn sind, eine Lichtabsorption gering. Daher können Hochluminanz-Eigenschaften erreicht werden.

Wie oben beschrieben ist eines der Probleme, welche gegenüber den Verbindungshalbleitermaterialien der vorliegenden Erfindung aufgeworfen werden, daß es kein Substrat von hoher Qualität gibt, das eine Gitteranpassung an die Materialien gestattet. Wie in den jeweiligen Ausführungsformen beschrieben liegt, wenn ein GaP-Substrat verwendet wird, eine etwa 15 % entsprechende Gitterfehlانpassung vor. Dies bewirkt, daß Defekte oder eine große Spannung bzw. Beanspruchung auf eine lichtemittierende Schicht wirkt. Daher wird ein Problem bezüglich einer Zuverlässigkeit aufgeworfen. Ausführungsformen, in welchen dieses Problem gelöst wird und in hohem Maße zuverlässige lichtemittierende Elemente realisiert werden, werden unten beschrieben werden. In den nachfolgenden Ausführungsformen wird eine Pufferschicht mit der gleichen Mehrschichtenstruktur wie die einer lichtemittierenden Schicht als eine darunterliegende Schicht der lichtemittierenden Schicht gezüchtet.

Figur 21 zeigt einen Halbleiterlaser gemäß einer der oben erwähnten Ausführungsformen. Eine GaP-Schicht 112 vom n-Typ wird als Pufferschicht auf einem GaP-Substrat 111 vom n-Typ gebildet. GaAlIn/BP-Übergitterschichten vom n-Typ mit verschiedenen durchschnittlichen Zusammensetzungen sind abwechselnd auf der GaP-Schicht 112 geschichtet, um eine Pufferschicht 113 mit einer Mehrschichtenstruktur zu bilden. Eine GaAlIn/BP-Übergitterschicht 114 vom n-Typ als eine erste Überzugsschicht, eine nicht dotierte GaAlIn/BP-Übergitterschicht 115 als eine aktive Schicht und eine GaAlIn/BP-Übergitterschicht 116 vom p-Typ als eine zweite

Überzugsschicht sind auf der Pufferschicht 113 sequentiell gebildet. Eine BP-Schicht 117 vom n-Typ, die eine streifenförmige Öffnung, die bei ihrem Mittelteil gebildet ist, aufweist und als eine Strombegrenzungsschicht dient, ist auf der in dieser Weise gebildeten Doppel-Heteroübergangsstruktur gebildet. Zusätzlich ist eine BP-Schicht 118 vom p-Typ als eine Kontaktschicht auf der resultierenden Struktur gebildet. P- und n-Seiten-Metallelektroden 110 und 119 sind jeweils auf der BP-Schicht 118 vom p-Typ und dem Substrat gebildet.

Indem das in Figur 3 dargestellte MOCVD-Gerät eines Mehrkammersystems verwendet wird, wird dieser Halbleiterlaser grundsätzlich unter den gleichen Bedingungen für Quellgase, Gasstromraten, Dotierung und dergleichen wie diejenigen, die in den vorherigen Ausführungsformen beschrieben wurden, hergestellt. Ein typischer Schichtzyklus der GaAl/BP-Übergitterschichten beträgt 5 nm (50 Å). Ein Verhältnis oder die Dicke eines Nitrids zu der eines Borids wird als 1 : 1 festgelegt. Falls dieses Verhältnis kleiner als 1 wird, wird eine Bandstruktur von einem direkten Übergangstyp in einen indirekten Übergangstyp geändert, und die Lichtemissionseffizienz wird vermindert. Falls der Schichtzyklus 5 nm (50 Å) übersteigt, existieren Elektronen und Löcher lokal, um eine Leitfähigkeit zu verringern.

Eine detaillierte Anordnung des Lasers wird unten beschrieben werden. Das GaP-Substrat 111 besteht aus einem Si-dotierten Substrat mit einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; der GaP-Pufferschicht 112, einer Si-dotierten Schicht mit einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup> und einer Dicke von 1 µm; der Pufferschicht 113 mit einer Mehrschichtenstruktur, einer Schicht, die erhalten wird, indem GaAlN/BP-Schichten vom n-Typ und Ga<sub>0,4</sub>Al<sub>0,6</sub>N/BP-Schichten (Si-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>) vom n-Typ bei einem Schichtzyklus von 50 nm (500 Å) bis auf eine Dicke von 1 µm abwechselnd gezüchtet werden; der ersten Überzugsschicht 114 vom n-Typ, einer Ga<sub>0,4</sub>Al<sub>0,6</sub>N/BP-Übergitterschicht (Si-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; Dicke: 1 µm); der nicht dotierten aktiven Schicht 115, einer Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht (Dicke: 0,1 µm); und der zweiten Überzugsschicht 116 vom p-Typ, einer Ga<sub>0,4</sub>Al<sub>0,6</sub>N/BP-Überzugsschicht (Mg-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; Dicke: 1 µm). Ein streifenförmiger SiO<sub>2</sub>-Film mit einer Breite von 5 µm wird auf der Überzugsschicht 116 vom p-Typ durch thermische Zersetzung und Photoätzen gebildet, und eine stromblockierende Schicht 117 (Si-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1 µm) bestehend aus einer BP-Schicht vom n-Typ wird selektiv gezüchtet. Der



SiO<sub>2</sub>-Film wird dann entfernt, und eine BP-Schicht 118 vom p-Typ (Mg-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; Dicke: 1 µm) wird als eine Kontaktschicht auf der resultierenden Struktur gezüchtet. Danach werden eine Au/Zn-Elektrode 119 und eine Au/Ge-Elektrode 110 jeweils auf den *p*- und *n*-Seiten gebildet.

Die auf diese Weise erhaltene Scheibe wurde entlang der Spaltebene bzw. -fläche getrennt, um einen Laser mit einer Resonatorlänge von 300 µm zu erhalten. In einem Impulsbetrieb mit einer Impulsbreite von 100 µsek bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff wurde Laseremission von grünem Licht erkannt bzw. festgestellt. Die Schwellenstromdichte betrug etwa 50 kA/cm<sup>2</sup>. Es wurde bei Raumtemperatur keine Laseroszillation festgestellt. Jedoch wurde in dem LED-Modus eine stabile Lichtemission für 100 oder mehr Stunden festgestellt. Dieser stabile Betrieb schien auf der Reduktion in einer Beanspruchung, welche auf die aktive Schicht wirkt, zu beruhen.

Figur 22 zeigt noch eine andere Ausführungsform als eine Modifikation des Halbleiterlasers der unter Bezugnahme auf Figur 21 beschriebenen Ausführungsform. In der unter Bezugnahme auf Figur 21 beschriebenen Ausführungsform wird die stromblockierende BP-Schicht 117 vom n-Typ auf der Überzugsschicht 116 vom p-Typ durch das selektive Wachstumsverfahren gebildet. In dieser Ausführungsform wird jedoch die Oberfläche einer Überzugsschicht 116 vom p-Typ vorher selektiv geätzt, um einen streifenförmigen Fortsatz zu bilden. Eine stromblockierende BP-Schicht 117 vom n-Typ wird dann um den Fortsatz herum gebildet.

Figur 23 zeigt noch eine andere Ausführungsform als eine Modifikation des Halbleiterlasers der unter Bezugnahme auf Figur 22 beschriebenen Ausführungsform. In der vorhergehenden Ausführungsform besteht jede Schicht von einer Überzugsschicht 114 vom n-Typ; einer aktiven Schicht 115 und der Überzugsschicht 116 vom p-Typ aus einer GaAlN/BP-Übergitterschicht. Im Gegensatz dazu besteht in dieser Ausführungsform jede Schicht von einer Überzugsschicht 114' vom n-Typ, einer aktiven Schicht 115' und einer Überzugsschicht 116' vom p-Typ aus einer GaAlBNP-Mischkristallschicht mit einer Zusammensetzung, welche der der obigen Übergitterschicht äquivalent ist.

Entsprechend kann in diesen Ausführungsformen, indem eine Pufferschicht mit einer Mehrschichten-(Übergitter)-Struktur gebildet wird, eine stabile Lichtemission realisiert werden. Eine Pufferschicht mit einer Mehrschichtenstruktur kann gebildet werden, indem eine Vielzahl von Ga<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>B<sub>1-x-y</sub>N<sub>z</sub>P<sub>1-z</sub>-Mischkristallschichten mit verschiedenen durchschnittlichen Zusammensetzungen geschichtet wird. Zusätzlich kann solch eine Pufferschicht gebildet werden, indem eine Vielzahl von GaAlN/BP-Übergitterschichten

und  $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{B}_{1-x-y}\text{N}_z\text{P}_{1-z}$ -Mischkristallschichten mit verschiedenen durchschnittlichen Zusammensetzungen geschichtet wird. Die Pufferschichten von Mehrschichtenstrukturen, die oben beschrieben werden, sind für LEDs ebenso effektiv.

In den unter Bezugnahme auf die Figuren 21 bis 23 beschriebenen Ausführungsformen wird, um eine DH-Struktur zu erhalten, ein Zusammensetzungsverhältnis geändert. Jedoch kann, falls eine Übergitterstruktur erhalten wird, indem ihr Filmdickenverhältnis geändert wird, und ein Mischkristall erhalten wird, indem dessen Mischkristallverhältnis geändert wird, eine DH-Struktur in der gleichen Weise wie oben beschrieben erhalten werden. In den obigen Ausführungsformen wird eine Zusammensetzung von  $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{B}_{1-x-y}\text{N}_z\text{P}_{1-z}$  beschrieben, worin  $x + y = 0,5$  gilt. Jedoch können andere Zusammensetzungen verwendet werden. Bezüglich einer lichtemittierenden Schicht wird jedoch, falls  $x + y$  kleiner als 0,5 wird, die Bandstruktur in einen indirekten Übergangstyp geändert. Daher sollte der Wert  $x + y$  nicht kleiner als 0,5 sein. Eine Gitteranpassung zwischen einer BP-Schicht und GaAlN kann verbessert werden, indem In (Indium) in GaAlN oder GaAlBNP hinzugefügt wird.

Ausführungsformen, in welchen das Problem einer Gitterfehlانpassung zwischen einem lichtemittierenden Schichtenteil, der durch eine Verbindungshalbleiterschicht der vorliegenden Erfindung gebildet wird, und einem Substrat durch eine Auswahl von Substratmaterialien gelöst wird, werden unten beschrieben werden. Eine Verbindungshalbleiterschicht, die Bor und Stickstoff enthält, mit großen Bandlücken wird durch das MOCVD-Verfahren gezüchtet. In diesem Fall wird das Wachstums- bzw. Züchtungsverfahren vorzugsweise bei einer hohen Substrattemperatur durchgeführt. Jedoch kann das Wachstumsverfahren, weil ein GaP-Substrat, das in den obigen Ausführungsformen beschrieben wird, einen Schmelzpunkt von  $1,467^\circ\text{C}$  besitzt, nicht bei einer übermäßig hohen Temperatur durchgeführt werden, um eine Beschädigung des Substrats zu verhindern. Im Gegensatz dazu wird in den nachfolgenden Ausführungsformen ein SiC-Substrat, welches einen Schmelzpunkt im Bereich von  $2,830^\circ\text{C}$  und eine Gitterkonstante, die kleiner als die eines GaP-Substrats ist, besitzt, verwendet, wodurch ein Hochtemperaturwachstum gestattet wird. Daher kann eine Gitteranpassung zwischen einem Substrat und einem lichtemittierenden Schichtenteil verbessert werden.

Figur 24 zeigt einen Halbleiterlaser mit einer DH-Struktur gemäß einer der oben erwähnten Ausführungsformen. Eine BP-Schicht 122 vom n-Typ ist als eine Pufferschicht auf einen SiC-Substrat 121 vom n-Typ gebildet. Eine erste Überzugsschicht

123, die aus einer GaAlN/BP-Übergitterschicht vom n-Typ besteht, eine aktive Schicht 124 bestehend aus einer nicht dotierten GaAlN/BP-Übergitterschicht und eine zweite Überzugsschicht 125 bestehend aus einer GaAlN/BP-Übergitterschicht vom p-Typ sind auf der BP-Schicht 122 sequentiell gebildet, wobei somit eine DH-Struktur geschaffen bzw. ausgebildet wird. Eine stromblockierende Schicht 126 bestehend aus einer BP-Schicht vom n-Typ wird auf der zweiten Überzugsschicht 125 mit Ausnahme eines streifenförmigen Teils gebildet, welcher bei ihrem Mittelteil ausgebildet ist. Eine Kontaktschicht 127 bestehend aus einer BP-Schicht vom p-Typ wird auf der resultierenden Struktur gebildet. Ohmsche Elektroden 128 und 129 werden jeweils auf den oberen und unteren Oberflächen des Elements gebildet.

Ähnlich den oben beschriebenen Ausführungsformen werden in diesem Halbleiterlaser die jeweiligen Halbleiterschichten durch Verwendung des in Figur 3 dargestellten MOCVD-Gerätes gezüchtet. In dem Wachstumsverfahren sind die Wachstums- bzw. Züchtungsbedingungen, wie zum Beispiel Quellgase, Gasstromraten und Dotierstoffe, die gleichen wie diejenigen, welche in den obigen Ausführungsformen beschrieben werden. Die Substrattemperatur wird jedoch bei einer hohen Temperatur, z.B. 1,200 bis 1,400° C, im Vergleich mit dem Fall eines GaP-Substrats eingestellt.

Eine detaillierte Anordnung des Lasers wird unten beschrieben werden. Das SiC-Substrat 121 besteht aus einem Al-dotierten Substrat mit einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; der BP-Pufferschicht 122, einer Si-dotierten Schicht mit einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup> und einer Dicke von 1 µm; der ersten Überzugsschicht 123, einer Ga<sub>0,4</sub>Al<sub>0,6</sub>N/BP-Übergitterschicht vom n-Typ (Si-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1 µm); der aktiven Schicht 124, einer nicht dotierten Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht (0,1 µm); und der zweiten Überzugsschicht 125, einer Ga<sub>0,4</sub>Al<sub>0,6</sub>N/BP-Übergitterschicht vom p-Typ (Mg-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1 µm). Eine streifenförmige SiO<sub>2</sub>-Filmmaske ist auf der zweiten Überzugsschicht 125 gebildet, und eine BP-Schicht vom n-Typ (Si-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1 µm) wird selektiv gezüchtet, um eine stromblockierende Schicht 126 zu bilden. Die Maske wird dann entfernt, und eine Kontaktschicht 127 bestehend aus einer BP-Schicht vom p-Typ (Mg-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1 µm) wird gebildet. P- und n-Seitenelektroden 128 und 129 werden jeweils durch einen Au/Zn-Film und einen Au/Ge-Film gebildet.

Die auf diese Weise erhaltene Scheibe wird entlang der Spaltfläche getrennt, um

einen Laser mit einer Resonatorlänge von  $300\text{ }\mu\text{m}$  zu erhalten. In einem Impulsbetrieb mit einer Impulsbreite von  $100\text{ }\mu\text{sek}$  bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff wurde eine Laseremission von grünem Licht festgestellt. Die Schwellenstromdichte betrug etwa  $50\text{ kA/cm}^2$ . Es wurde bei Raumtemperatur keine Laseroszillation festgestellt. Jedoch wurde in dem LED-Modus eine stabile Lichtemission für 100 Stunden festgestellt.

Figur 25 zeigt eine Anordnung von noch einer anderen Ausführungsform einer Modifikation der unter Bezugnahme auf Figur 24 beschriebenen Ausführungsform, in der der lichtemittierende Schichtenteil modifiziert ist. In der unter Bezugnahme auf Figur 24 beschriebenen Ausführungsform wird die BP-Strombegrenzungsschicht 126 vom n-Typ auf der Überzugsschicht 125 vom p-Typ selektiv gezüchtet. Jedoch wird in dieser Ausführungsform die obere Oberfläche einer Überzugsschicht 125 vom p-Typ vorher selektiv geätzt, um einen streifenförmigen Fortsatz zu bilden. Eine stromblockierende BP-Schicht 126 vom n-Typ wird dann um den Fortsatz herum gebildet.

Figur 26 zeigt noch eine andere Ausführungsform einer Modifikation des Halbleiterlasers der unter Bezugnahme auf Figur 24 beschriebenen Ausführungsform. In der vorhergehenden Ausführungsform besteht jede Schicht der Überzugsschicht 123 vom n-Typ, der aktiven Schicht 124 und der Überzugsschicht 125 vom p-Typ aus einer GaAlN/BP-Übergitterschicht. Im Gegensatz dazu besteht in dieser Ausführungsform jede Schicht von einer Überzugsschicht 123' vom n-Typ, einer aktiven Schicht 124' und einer Überzugsschicht 125' vom p-Typ aus einer GaAlBNP-Mischkristallschicht, die die gleiche Zusammensetzung wie die der oben beschriebenen Übergitterschicht aufweist.

Entsprechend kann in diesen Ausführungsformen eine stabile Lichtemission realisiert werden. Zusätzlich kann eine Gitteranpassung zwischen einer BP-Schicht und einer GaAlN-Schicht durch Hinzufügen von In (Indium) in GaAlN oder GaAlBNP verbessert werden. In der oben beschriebenen Ausführungsform kann ein Si-Substrat für ein Hochtemperaturwachstum anstelle eines SiC-Substrats effektiv verwendet werden. Die Verwendung von SiC- und Si-Substraten ist bei der Herstellung von LEDs effektiv.

Jedes Verbindungshalbleitermaterial der vorliegenden Erfindung weist eine geringe Ionisationsneigung für BP, eine ZB-Struktur und Eigenschaften einer großen Bandlücke für GaAlN auf. Jedoch wird, falls eine Akzeptor-Verunreinigung in einen GaAlN-Schichtenteil gelangt, N entfernt, d.h. es tritt ein Selbstkompensationseffekt auf. Aus diesem Grund ist eine p-Typ-Dotierung bei einer hohen Konzentration schwierig auszuführen. Es ist festgestellt worden, daß, um dieses Problem zu lösen, eine selektive

Dotierung mit einer p-Typ-Verunreinigung nur in einer BP-Schicht mit einer geringen Ionisationsneigung effektiv ist, wenn eine GaAlN/BP-Übergitterschicht gebildet wird. Falls eine p-Typ-Verunreinigung in der gesamten GaAlN/BP-Übergitterschicht dotiert wird, wird zusätzlich zu dem Selbstkompensationseffekt eine große Anzahl von Defekten hervorgerufen, und eine hohe Trägerkonzentration kann als Ganzes nicht erhalten werden. Im Gegensatz dazu ist, falls eine p-Typ-Verunreinigung nur in der BP-Schicht selektiv dotiert wird, die Gesamtstruktur frei von Einflüssen des Selbstkompensationseffektes, und es tritt kein Defekt auf. Als eine Folge kann eine große Anzahl der dotierten Verunreinigungen effektiv als ein Träger aktiviert werden.

Die Figuren 27A und 27B veranschaulichen das Prinzip solch eines Dotierungsverfahrens. Figur 27A zeigt einen Fall, worin eine p-Typ-Verunreinigung dotiert ist. Figur 27B zeigt einen Fall, worin eine n-Typ-Verunreinigung dotiert ist. In jedem Fall wird grundsätzlich eine Mehrschichtenstruktur verwendet, die erhalten wird, indem BP- und GaAlN-Schichten in einem vorher bestimmten Schichtzyklus abwechselnd geschichtet werden. In Figur 27A ist Mg nur in BP-Schichten dotiert. In Figur 27B ist Si nur in GaAlN-Schichten dotiert.

Ein Wachstum einer Übergitterschicht und eine selektive Verunreinigungsdotierung können durch das in Figur 3 dargestellte MOCVD-Gerät ausgeführt werden. Eine GaAlN/BP-Übergitterschicht wird unter den gleichen Bedingungen wie denjenigen für die Bildung jeder Übergitterschicht in den oben beschriebenen Ausführungsformen gebildet. Si wird als eine n-Typ-Verunreinigung in den jeweiligen GaAlN-Schichten dotiert. Mg wird als eine p-Typ-Verunreinigung in den jeweiligen BP-Schichten dotiert. Beim Dotieren einer n-Typ-Verunreinigung kann Si gleichzeitig in den GaAlN- und BP-Schichten dotiert werden. Jedoch ist es, weil BP eine sehr große effektive Masse besitzt, für eine Dotierung mit einer n-Typ-Verunreinigung nicht geeignet. Es wurde bestätigt, daß nach dieser selektiven Dotierung Halbleiterfilme mit sowohl einer p- als auch n-Typ-Übergitterstruktur, welche jeweils eine Trägerkonzentration in der Größenordnung von  $10^{18}$  Atome/cm<sup>3</sup> aufweisen, erhalten werden konnten.

Man beachte, daß, sogar falls Mg geringfügig mit jeder GaAlN-Schicht beim Dotieren einer p-Typ-Verunreinigung gemischt wird und Si geringfügig mit jeder BP-Schicht beim Dotieren einer n-Typ-Verunreinigung gemischt wird, kein Problem aufgeworfen werden wird.

Ausführungsformen, in denen die oben beschriebene selektive Dotierung in Mehrschichtenstrukturen angewandt wird, um praktisch anwendbare Elemente herzustellen,

werden unten beschrieben werden.

Figur 28 zeigt einen Halbleiterlaser von einer der oben erwähnten Ausführungsformen. Eine GaP-Pufferschicht 132 vom n-Typ und eine BP-Pufferschicht 133 vom n-Typ sind auf einem GaP-Substrat 131 vom n-Typ aufeinanderfolgend gebildet. Eine erste Überzugsschicht 134 bestehend aus einer GaAlN/BP-Übergitterschicht vom n-Typ, eine aktive Schicht 135 bestehend aus einer nicht dotierten GaAlN/BP-Übergitterschicht und eine zweite Überzugsschicht 136 bestehend aus einer GaAlN/BP-Übergitterschicht vom p-Typ sind auf der Pufferschicht 133 sequentiell gebildet, wobei somit eine DH-Struktur aufgebaut wird. Eine stromblockierende Schicht 137 bestehend aus einer BP-Schicht vom n-Typ ist auf der zweiten Überzugsschicht 136 mit Ausnahme eines streifenförmigen Teils bei ihrem Mittelteil gebildet. Eine Kontaktschicht 138 bestehend aus einer BP-Schicht vom p-Typ ist auf der resultierenden Struktur gebildet. Ohmsche Elektroden 139 und 130 sind jeweils auf den oberen und unteren Oberflächen des Elements gebildet.

Ähnlich den vorhergehenden Ausführungsformen werden die jeweiligen Halbleiterschichten dieses Halbleiterlasers unter Verwendung des in Figur 3 dargestellten MOCVD-Gerätes gezüchtet. In diesem Wachstums- bzw. Züchtungsverfahren sind die Wachstumsbedingungen, wie zum Beispiel Quellgase, Gasstromraten und Dotierstoffe, die gleichen wie diejenigen in den oben beschriebenen Ausführungsformen. Jedoch wird beim Dotieren einer p-Typ-Verunreinigung in der GaAlN/BP-Übergitterschicht Mg nur während einer Wachstumsperiode jeder BP-Schicht dotiert. Beim Dotieren einer n-Typ-Verunreinigung in der GaAlN/BP-Übergitterschicht wird Si nur während einer Wachstumsperiode jeder GaAlN-Schicht dotiert.

Eine detaillierte Anordnung des Elements wird unten beschrieben werden. Das GaP-Substrat 131 besteht aus einem Si-dotierten Substrat mit einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{18}$  Atome/cm<sup>3</sup>, der GaP-Pufferschicht 132 vom n-Typ, einer Si-dotierten Schicht mit einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{18}$  Atome/cm<sup>3</sup> und einer Dicke von 1 µm; der BP-Pufferschicht 133 vom n-Typ, einer Si-dotierten Schicht mit einer Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{18}$  Atome/cm<sup>3</sup> und einer Dicke von 1 µm; der ersten Überzugsschicht 134, einer Ga<sub>0,4</sub>Al<sub>0,6</sub>N/BP-Übergitterschicht vom n-Typ (Si-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{18}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1 µm); der aktiven Schicht 135, einer nicht dotierten Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht (0,1 µm); und der zweiten Überzugsschicht 136, einer Ga<sub>0,4</sub>Al<sub>0,6</sub>N/BP-Übergitterschicht vom p-Typ (Mg-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{18}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1 µm). Eine streifenförmige

SiO<sub>2</sub>-Filmmaske wird auf der zweiten Überzugsschicht 136 gebildet, und eine BP-Schicht vom n-Typ (Si-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{18}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1 µm) wird selektiv gezüchtet, um eine stromblockierende Schicht 137 zu bilden. Danach wird die Maske entfernt, und eine Kontaktschicht 138 bestehend aus einer BP-Schicht vom p-Typ (Mg-Dotierung; Trägerkonzentration:  $1 \times 10^{18}$  Atome/cm<sup>3</sup>; 1 µm) wird auf der resultierenden Struktur gebildet. Eine p-Seitenelektrode 139 besteht aus einem Au/Zn-Film; und eine n-Seitenelektrode 130 aus einem Au/Ge-Film.

Die auf diese Weise erhaltene Scheibe wurde entlang der Spaltfläche geteilt, um einen Laser mit einer Resonatorlänge von 300 µm zu erhalten. In einem Impulsbetrieb mit einer Impulsbreite von 100 µsek bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff wurde eine Laseremission von grünem Licht festgestellt. Die Schwellenstromdichte betrug etwa 50 kA/cm<sup>2</sup>. Es wurde bei Raumtemperatur keine Laseroszillation festgestellt. Jedoch wurde in dem LED-Modus eine stabile Lichtemission für 100 Stunden festgestellt.

Figur 29 zeigt noch eine andere Ausführungsform einer Modifikation des Halbleiterlasers der unter Bezugnahme auf die Figur 28 beschriebenen Ausführungsform. Bei Bildung der zweiten Überzugsschicht 136 wird die Schicht 136 selektiv geätzt, um einen streifenförmigen Fortsatz bei ihrem Mittelteil zu bilden, und eine stromblockierende Schicht 137 bestehend aus einer BP-Schicht vom n-Typ wird um den Fortsatz herum gebildet. Mit dieser Anordnung können die gleichen Effekte wie diejenigen der unter Bezugnahme auf Figur 28 beschriebenen Ausführungsform erhalten werden. Der Fortsatz der zweiten Überzugsschicht 136 dient als ein optischer Wellenleiter infolge einer Differenz im Brechungsindex zwischen dem Fortsatz und der stromblockierenden Schicht 137. Als eine Folge können eine Strombegrenzung und optische Begrenzung in der Art einer Selbstanpassung realisiert werden.

Figur 30 zeigt eine Ausführungsform, in der eine selektive Dotierung von Verunreinigungen in Übergitterschichten vorliegt. Eine GaP-Pufferschicht 142 vom p-Typ und eine BP-Pufferschicht 143 vom p-Typ sind auf einem GaP-Substrat 141 vom p-Typ aufeinanderfolgend gebildet. Ein p-n-Übergang bestehend aus einer Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 144 vom p-Typ und einer Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 145 vom n-Typ ist auf der BP-Pufferschicht 143 gebildet. Eine GaN-Kontaktschicht 146 vom n-Typ ist auf der resultierenden Struktur gebildet. Ohmsche Elektroden 147 und 148 sind auf den oberen und unteren Oberflächen des Elements jeweils gebildet.

Diese LED kann gebildet werden, indem das in Figur 3 dargestellte MOCVD-Gerät

im wesentlichen unter den gleichen Bedingungen wie diejenigen in den oben beschriebenen Ausführungsformen verwendet wird.

Eine detaillierte Anordnung des Elements wird unten beschrieben werden. Das GaP-Substrat 141 besteht aus einem Zn-dotierten Substrat mit einer Trägerkonzentration von  $2 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>. Jede der GaP-Pufferschicht 142 vom p-Typ und der BP-Pufferschicht 143 vom p-Typ weist eine Trägerkonzentration von  $2 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup> und eine Dicke von 3 µm auf. Die Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 144 vom p-Typ besitzt eine Mehrschichtenstruktur (Bandlücke: 3,0 eV), die in einem Schichtzyklus von 1,3 nm / 0,7 nm (13 Å / 7 Å) gebildet ist und eine Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup> und eine Dicke von 3 µm aufweist. Die Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 145 vom n-Typ besitzt eine Mehrschichtenstruktur (Bandlücke: 2,7 eV), die in einem Schichtzyklus von 1 nm / 1 nm (10 Å / 10 Å) gebildet ist und eine Trägerkonzentration von  $2 \times 10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup> und eine Dicke von 3 µm aufweist. Der Großteil der GaN-Kontaktschicht 146 vom n-Typ ist in einer WZ-Struktur ausgebildet. Die Schicht 146 ist mit Si dotiert und besitzt eine Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup> und eine Dicke von 5 µm. Wenn die Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 144 vom p-Typ gebildet wird, wird eine Mg-Dotierung während einer Wachstumsperiode jeder BP-Schicht durchgeführt. Wenn die Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 145 vom n-Typ gebildet wird, wird eine Si-Dotierung nur während einer Wachstumsperiode jeder GaAlN-Schicht durchgeführt.

Figur 31 zeigt einen Zustand, worin ein LED-Chip 151, der auf diese Weise erhalten wird, in ein Harz- bzw. Plastikgehäuse 152 eingebettet ist, das ebenfalls als eine Linse dient. Ein Anschluß des Elements ist mit einer von äußeren Zuleitungen 154 durch eine innere Zuleitung 153 verbunden.

In solch einer LED vom plastikgekapselten Typ wurde eine Emission von blauem Licht von etwa 10 mcd festgestellt.

Figur 32 zeigt eine Ausführungsform, in der das selektive Dotierungsverfahren für Übergitterschichten auf eine LED mit einer DH-Struktur angewandt wird. Eine GaP-Pufferschicht 162 vom p-Typ und eine BP-Pufferschicht 163 vom p-Typ werden auf einem GaP-Substrat 161 vom p-Typ aufeinanderfolgend gebildet. Eine Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 164 vom p-Typ, eine nicht dotierte Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Schicht 165 und eine Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Schicht 166 vom n-Typ sind auf der Pufferschicht 163 sequentiell geschichtet. Eine Kontaktschicht 167 vom n-Typ ist auf der resultierenden Struktur gebildet. Ohmsche Elektroden 168 und 169 sind auf den oberen und unteren Oberflächen



der Elementscheibe gebildet.

Diese LED kann ebenfalls durch das in Figur 3 dargestellte MOCVD-Gerät im wesentlichen unter den gleichen Bedingungen wie diejenigen in den oben beschriebenen Ausführungsformen gebildet werden.

Eine detaillierte Anordnung des Elements wird unten beschrieben werden. Das GaP-Substrat 161 besteht aus einem Zn-dotierten Substrat mit einer Trägerkonzentration von  $2 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>. Jede Schicht der GaP-Pufferschicht 162 vom p-Typ und der BP-Pufferschicht 163 vom p-Typ besitzt eine Trägerkonzentration von  $2 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup> und eine Dicke von 3 µm. Die Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 164 vom p-Typ weist eine Mehrschichtenstruktur auf, die in einem Schichtzyklus von 1,3 nm / 0,7 nm (13 Å / 7 Å) gebildet ist und eine Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup> und eine Dicke 2 µm aufweist. Die nicht dotierte Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 165 besitzt eine Mehrschichtenstruktur, die in einem Schichtzyklus von 10 Å / 10 Å gebildet ist und eine Trägerkonzentration von  $2 \times 10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup> und eine Dicke von 0,5 µm aufweist. Die Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 166 vom n-Typ weist eine Mehrschichtenstruktur auf, die in einem Schichtzyklus von 1,3 nm / 0,7 nm (13 Å / 7 Å) gebildet ist und eine Trägerkonzentration von  $2 \times 10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup> und eine Dicke von 2 µm besitzt. Der Großteil der GaN-Kontaktschicht 167 vom n-Typ ist in einer WZ-Struktur ausgebildet. Die Schicht 167 ist mit Si dotiert und weist eine Trägerkonzentration von  $1 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup> und eine Dicke von 5 µm auf. Wenn die Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 164 vom p-Typ gebildet wird, wird eine Mg-Dotierung nur während einer Wachstumsperiode jeder BP-Schicht durchgeführt. Wenn die Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N/BP-Übergitterschicht 166 vom n-Typ gebildet wird, wird eine Si-Dotierung nur während einer Wachstumsperiode jeder GaIN-Schicht durchgeführt. 1

Wie in Figur 31 dargestellt ist, wurde eine LED mit einer DH-Struktur plastikgekapselt, und eine Emission von blauem Licht höherer Luminanz wurde erkannt bzw. festgestellt.

Wie in den Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die Figuren 13, 18, 30 und 32 beschrieben ist, erfordert eine Elementbildung nicht immer einen p-n-Übergang mit niedrigem Widerstand, sondern erfordert manchmal nur eine große Bandlücke. Daher können, falls Materialien vom ZB-Typ, die eine einfache Bildung eines p-n-Übergangs mit niedrigem Widerstand erlauben, mit Materialien vom WZ-Typ kombiniert werden, was eine Wachstumsrate erhöhen kann und ein leichtes Wachstum von Schichten unter einem großen bzw. weiten Bereich von Wachstumsbedingungen gestattet, der

Freiheitsgrad einer Elementkonstruktion bzw. eines Elementaufbaus und der Spielraum für eine Herstellung erhöht bzw. vergrößert werden. Als eine Folge können die Ausführung bzw. Effektivität eines Elements und die Herstellungsausbeute sehr erhöht werden.

Eine ZB-Schicht wird in einem relativ engen Bereich von Wachstumsbedingungen gezüchtet. Besonders falls die Wachstumsrate einer Schicht mit einer Zusammensetzung bzw. Struktur mit einer großen Bandlücke erhöht wird, erreicht der Großteil der resultierenden Schicht eine Struktur vom WZ-Typ. In diesem Fall kann eine Schicht vom p-Typ mit niedrigem Widerstand nicht realisiert werden. Jedoch können große Bandlücken von GaN und AlN eines direkten Übergangstyps und eine niedrige Ionisationsneigung und eine Stabilität von BP genutzt werden. Das heißt, p-n-Übergänge und Heteroübergänge können in der gleichen Weise wie in dem Fall gebildet werden, worin Materialien vom ZB-Typ verwendet werden, außer, daß eine Schicht vom p-Typ einen relativ hohen Widerstand aufweist.

Wie oben beschrieben worden ist, kann gemäß der vorliegenden Erfindung, indem ein Heteroübergang oder ein Mischkristall aus BP und  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  gebildet werden, ein Verbindungshalbleitermaterial, das eine große Bandlücke besitzt, eine einfache p-n-Übergangsregelung gestattet und ausgezeichnete Kristalleigenschaften aufweist, erhalten werden. Eine Licht mit kurzer Wellenlänge emittierende Diode oder ein Licht mit kurzer Wellenlänge emittierender Laser, die oder der nicht verfügbar gewesen ist, kann durch Verwendung dieses Materials erhalten werden.

89 310 004.0

- Patentansprüche -

1. Ein Verbindungshalbleitermaterial, das  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  (worin  $0 \leq x \leq 1$  gilt) einschließt, welches B und P enthält und eine Kristallstruktur vom Zinkblendetyp aufweist.
2. Ein Verbindungshalbleiterelement mit einem Heteroübergang, der aus einer BP-Schicht (3) und  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schicht (worin  $0 \leq x \leq 1$  gilt) besteht, wobei die  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schicht (worin  $0 \leq x \leq 1$  gilt) eine Kristallstruktur vom Zinkblendetyp aufweist.
3. Ein Verbindungshalbleiterelement nach Anspruch 2, das ferner eine  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schicht (worin  $0 \leq x \leq 1$  gilt) einschließt, die B und P enthält und eine Kristallstruktur von Wurtzit-Typ aufweist.
4. Ein Verbindungshalbleiterelement, das eine Übergitterschicht einschließt, die aus der BP-Schicht (3) und  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schicht (worin  $0 \leq x \leq 1$  gilt) besteht, nach Anspruch 3.
5. Ein Verbindungshalbleiterelement mit einer Mischkristallschicht, die ein Halbleitermaterial nach Anspruch 1 einschließt, das die Formel  $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{B}_{1-x-y}\text{N}_z\text{P}_{1-z}$  (worin  $0 \leq x, y, z \leq 1$  gilt) besitzt.
6. Ein Element nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Element der Beziehung  $x + y \simeq z$  genügt.
7. Ein Verbindungshalbleiterelement mit dem Halbleitermaterial nach Anspruch 1 in der Form irgendeines Übergitters, das aus abwechselnden Schichten von  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  und BP oder einer Mischkristallschicht besteht, worin in jedem Fall die mittlere Zusammensetzungsformel durch  $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{B}_{1-x-y}\text{N}_z\text{P}_{1-z}$  repräsentiert wird und dessen Zusammensetzung den Beziehungen  $x + y \simeq z$  und  $z \leq 0,8$  genügt.
8. Ein Element nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergitter oder die Mischkristallschicht auf einem Substrat durch eine Pufferschicht gebildet wird, welche aus einer BP-Schicht (3) oder einer Mehrschichtenstruktur besteht,

die erhalten wird, indem Übergitterschichten abwechselnd geschichtet werden, die aus  $Ga_xAl_{1-x}N$  und BP bestehen, deren mittlere Zusammensetzung durch  $Ga_xAl_yB_{1-x-y}N_zP_{1-z}$  repräsentiert wird und von der der Übergitter- oder Mischkristallschicht verschieden ist.

9. Ein Element nach irgendeinem der Ansprüche 4, 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergitterschicht oder Mischkristallschicht auf einem GaP-, SiC- oder Si-Substrat gebildet wird.
10. Ein Verfahren zum Herstellen eines Verbindungshalbleiterelements nach Anspruch 2, welches den Schritt einschließt, daß eine BP-Schicht (3) und eine  $Ga_xAl_{1-x}N$ -Schicht (worin  $0 \leq x \leq 1$  gilt) auf einem Substrat (1) sequentiell gebildet werden, um einen Heteroübergang auszubilden, indem ein Gerät für eine chemische Gasphasenabscheidung eines organischen Metalls verwendet wird, das eine Vielzahl von Reaktionsbereichen besitzt, und das Substrat (1) zwischen der Vielzahl von Reaktionsbereichen bewegt wird.

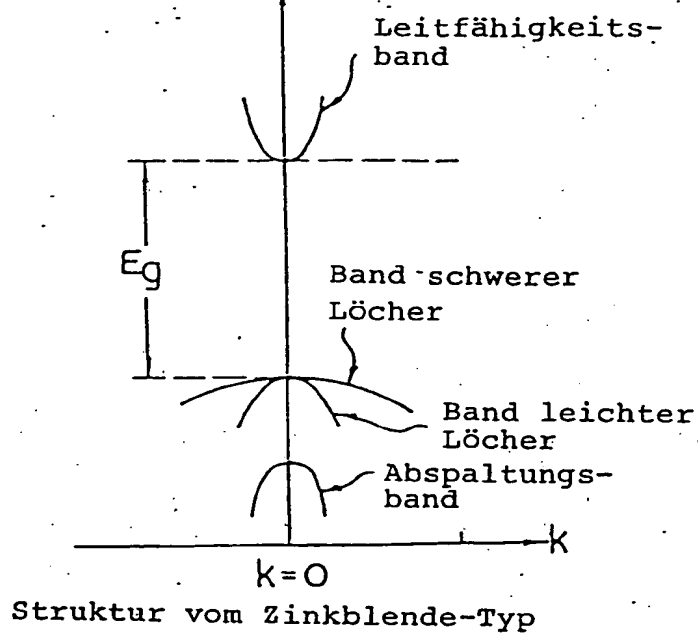


FIG. 1A

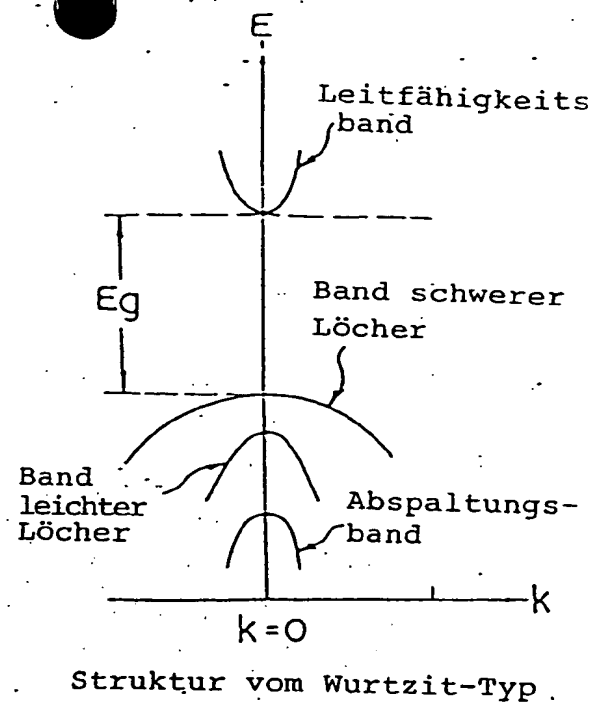


FIG. 1B

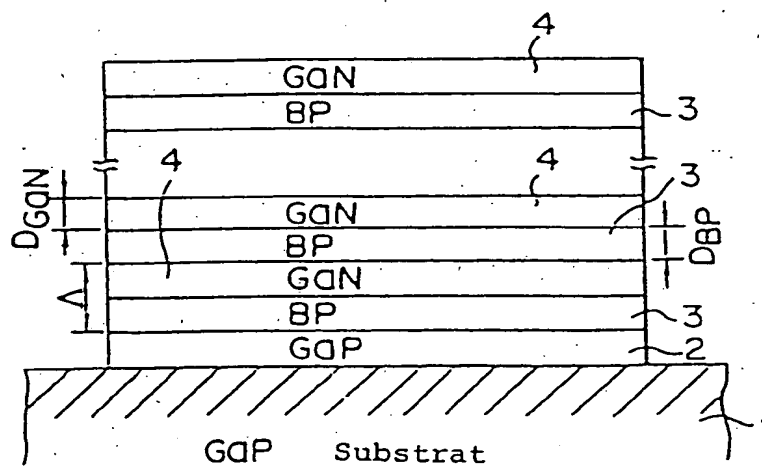


FIG. 2

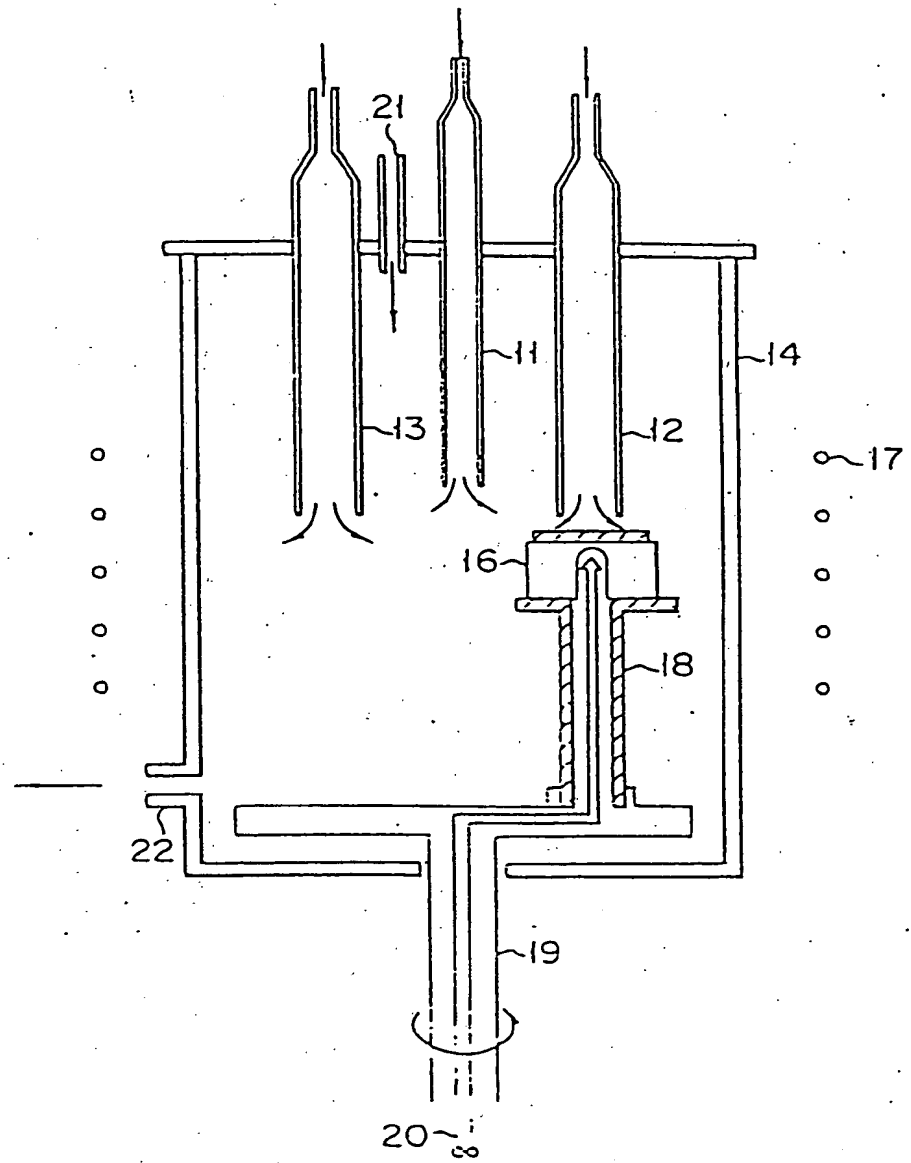


FIG. 3

3/19.

FIG. 4

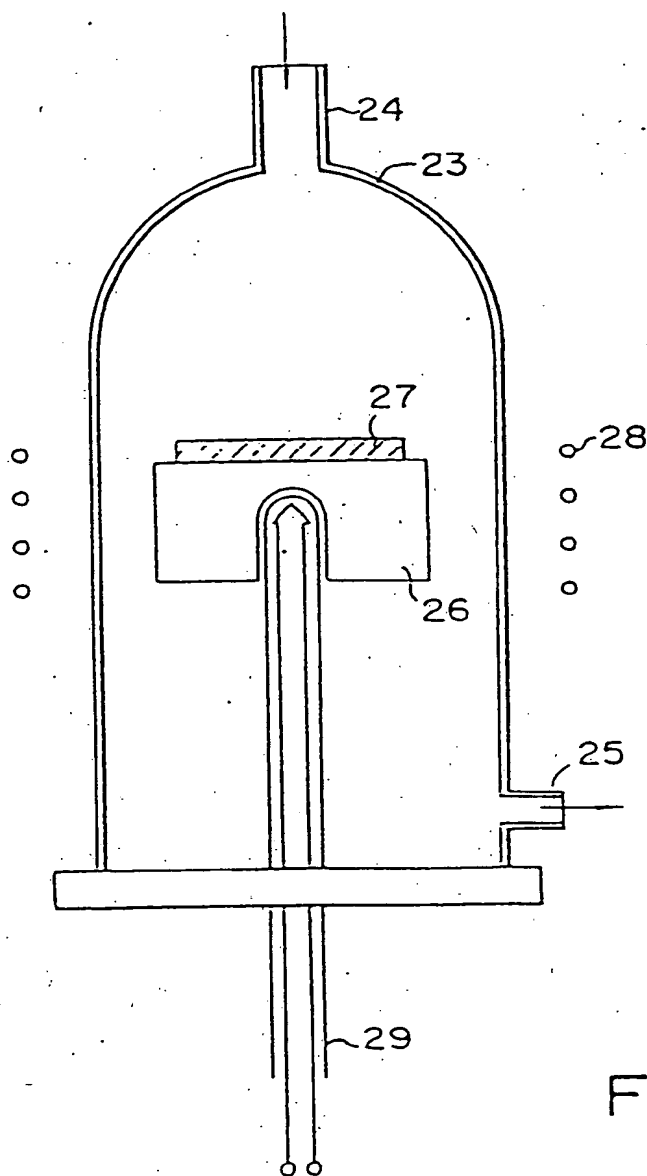
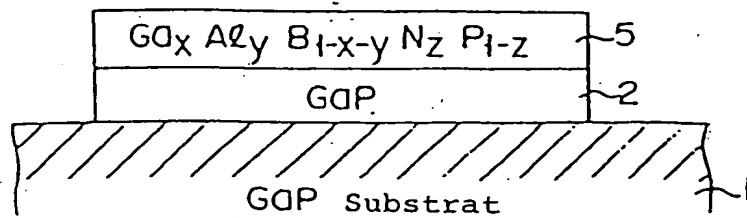


FIG. 5

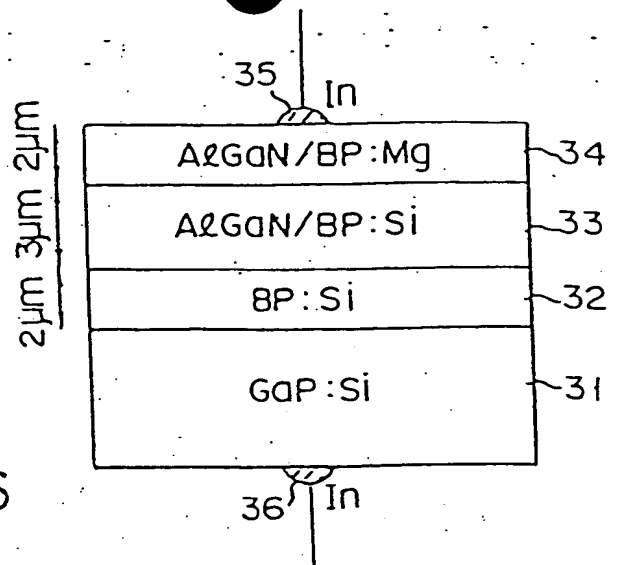


FIG. 6

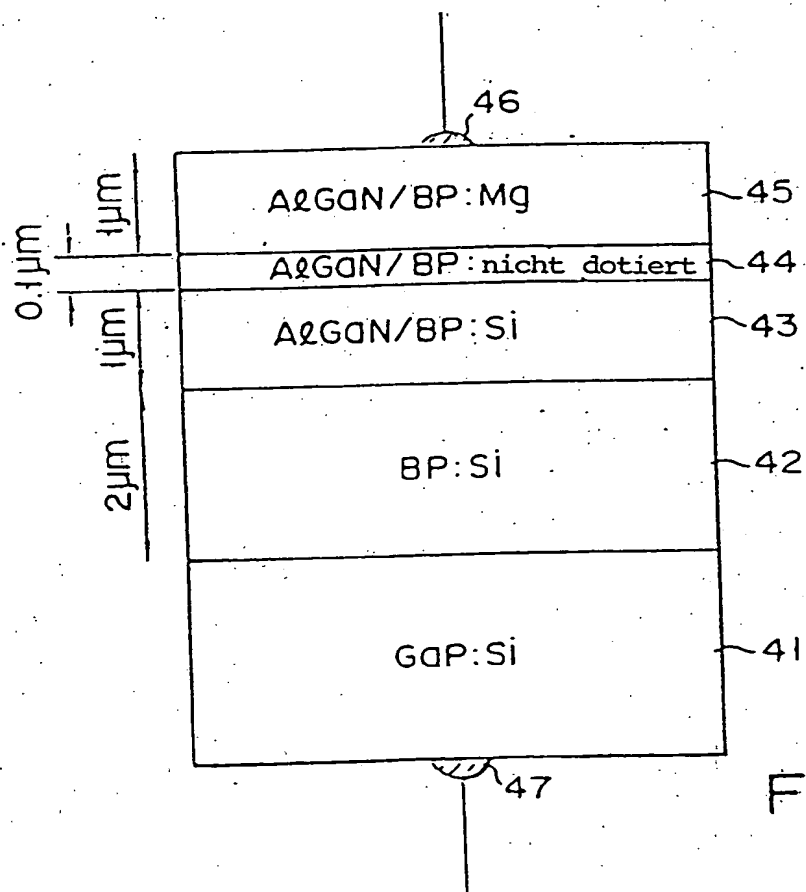
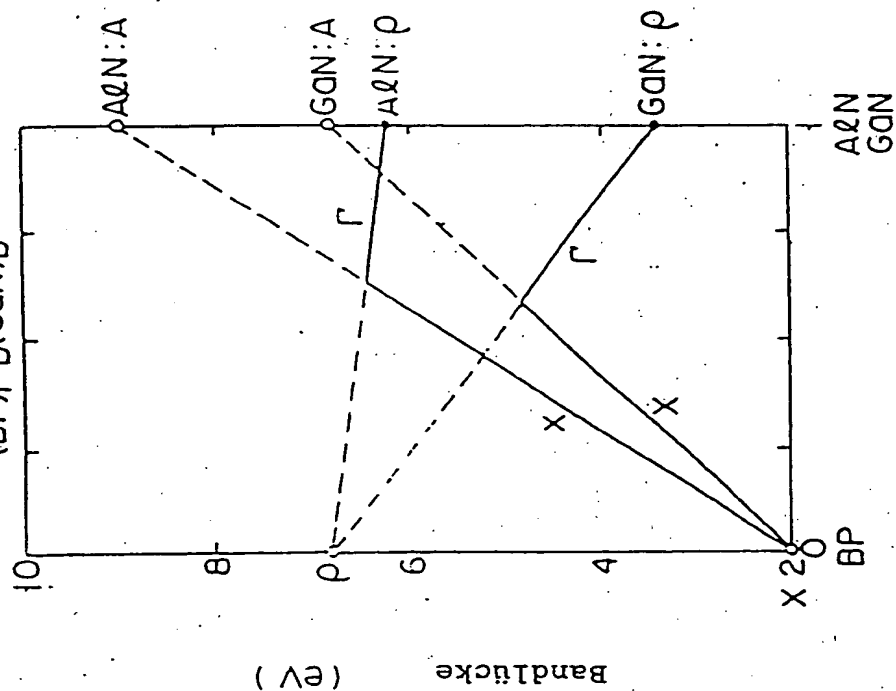


FIG. 7



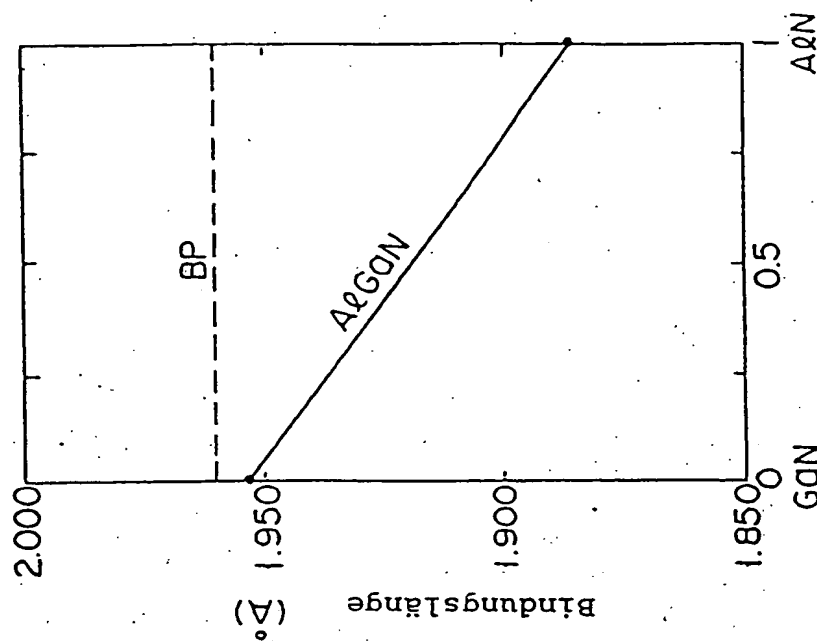
durchschnittliche Zusammensetzung

$(BP)_{1-a}(AlN)_a$   
 $(BP)_{1-b}(GaN)_b$



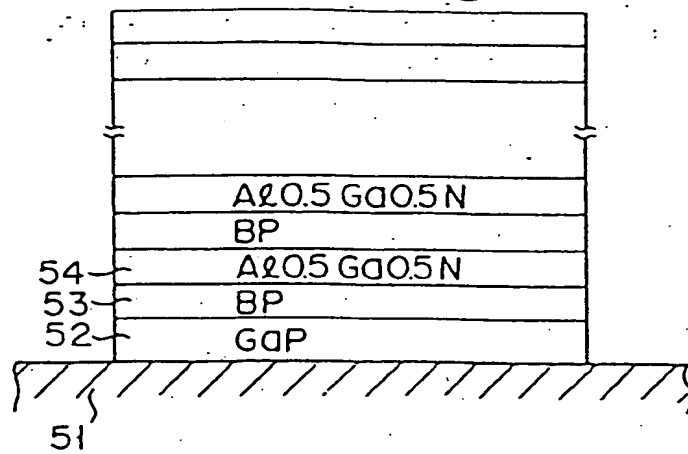
Nitridgehalt

FIG. 8

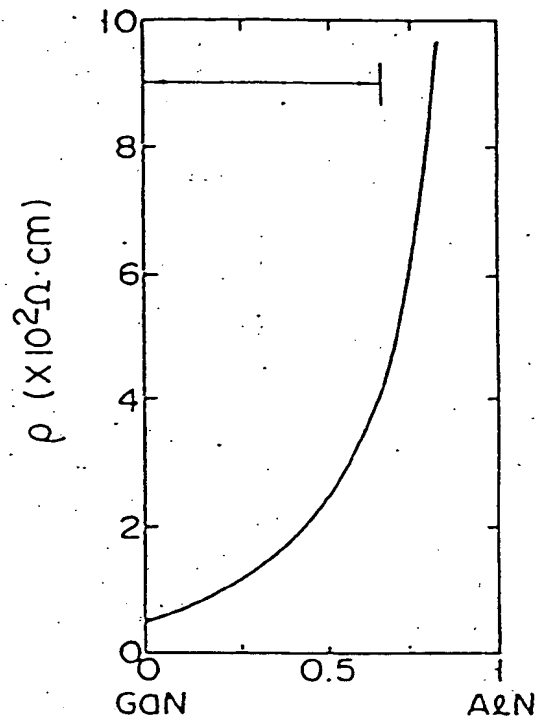


AlN-Gehalt in Nitrid

FIG. 9



F I G. 10



AlN-Gehalt in einer Nitridschicht

F I G. 11

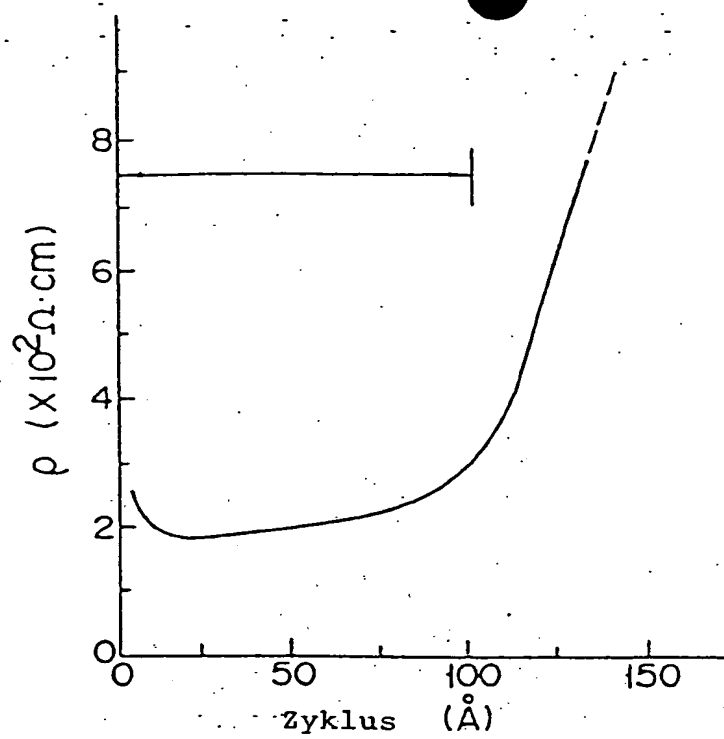


FIG. 12

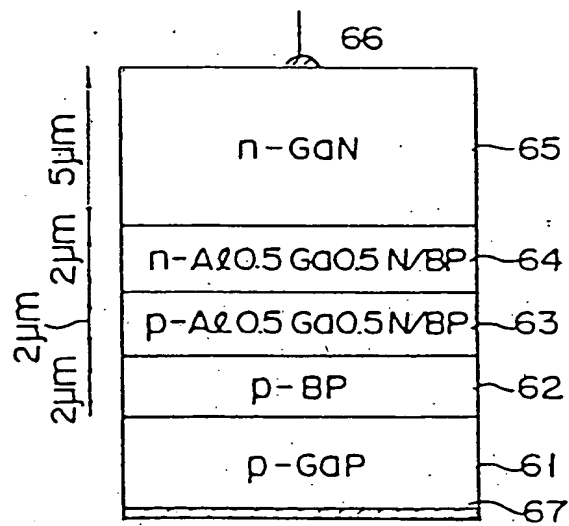


FIG. 13

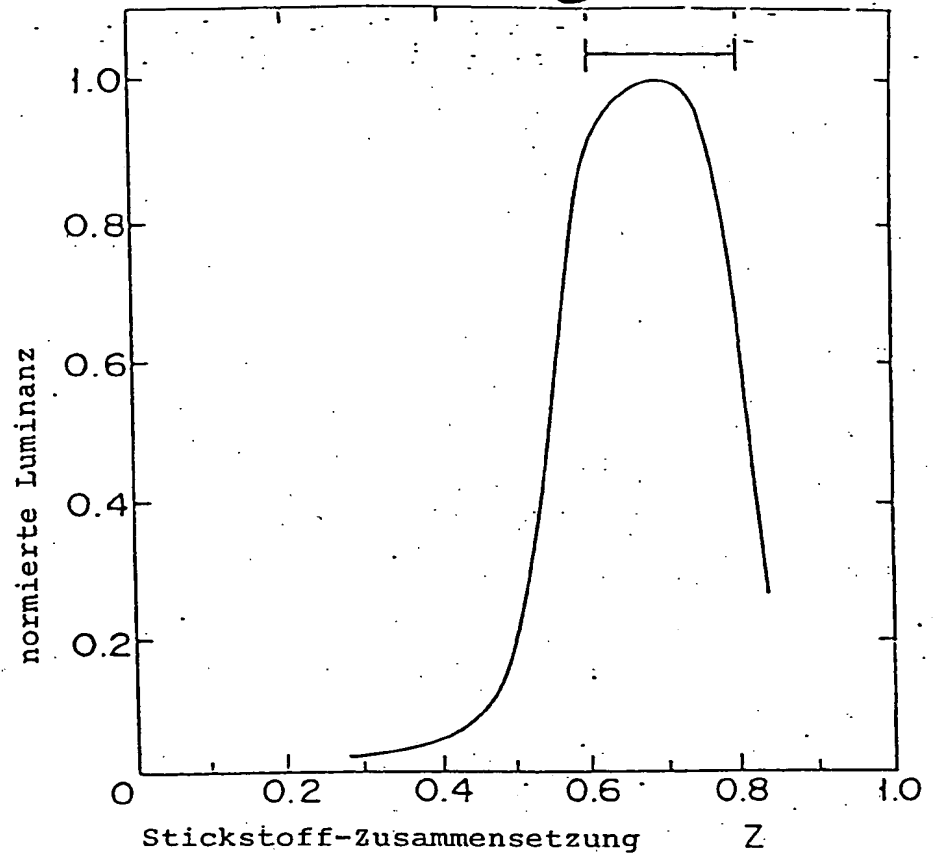


FIG. 14

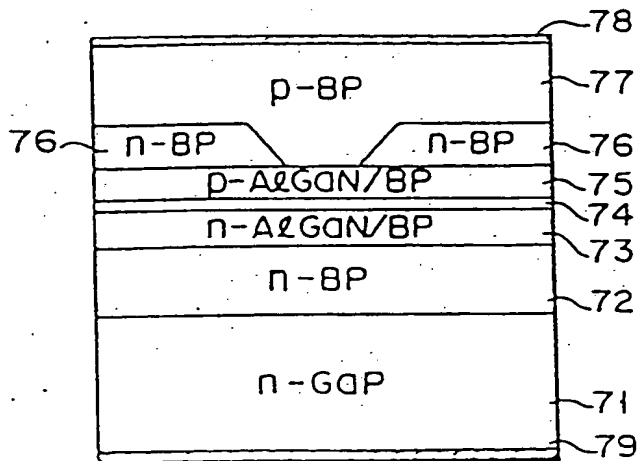


FIG. 15

7/19

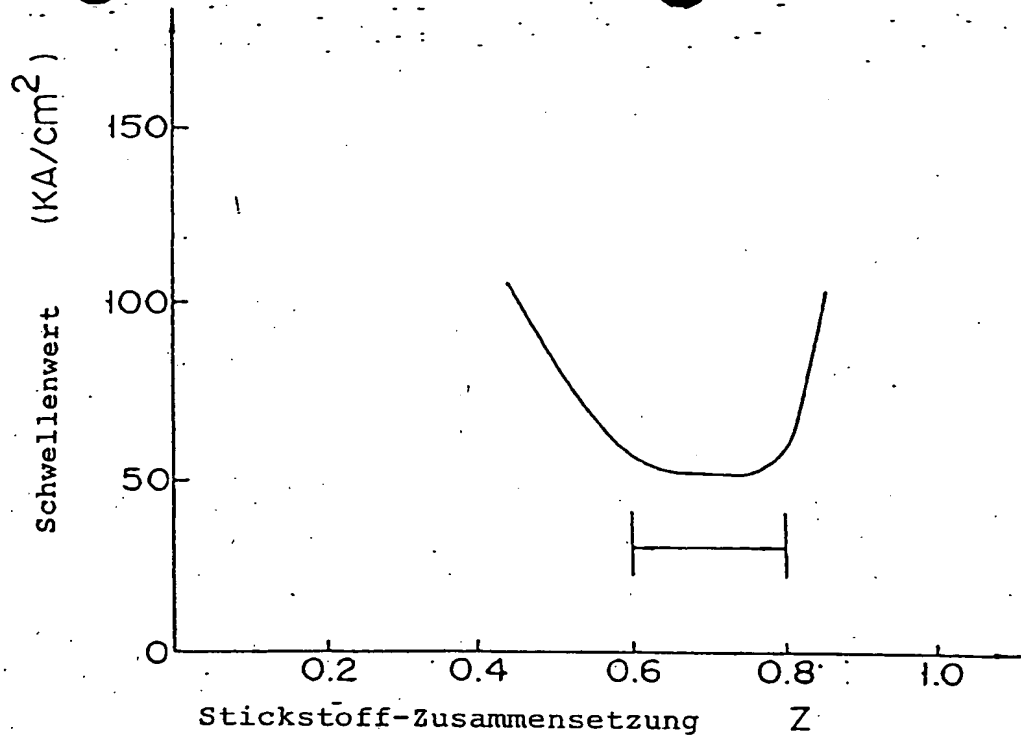


FIG. 16

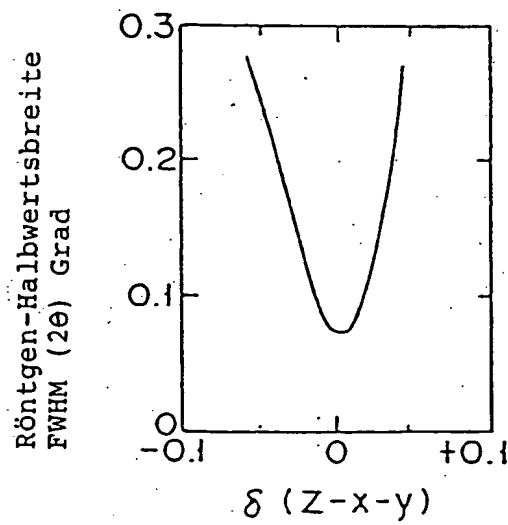


FIG. 17

10/12

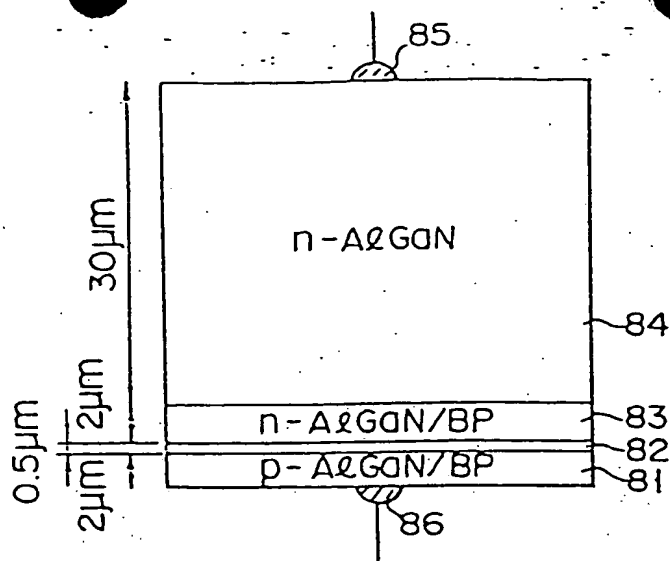


FIG. 18

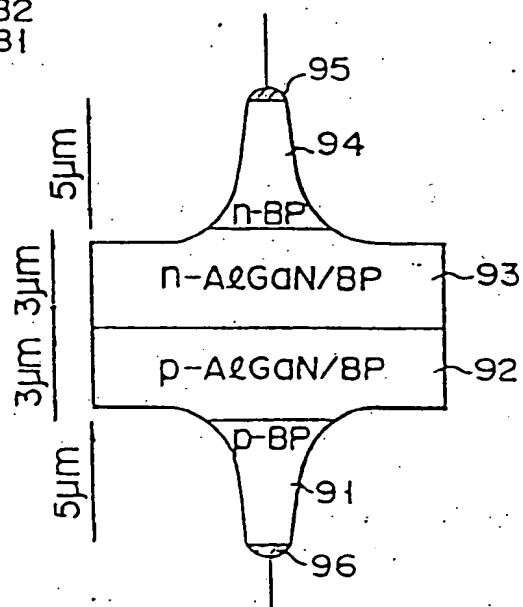


FIG. 19

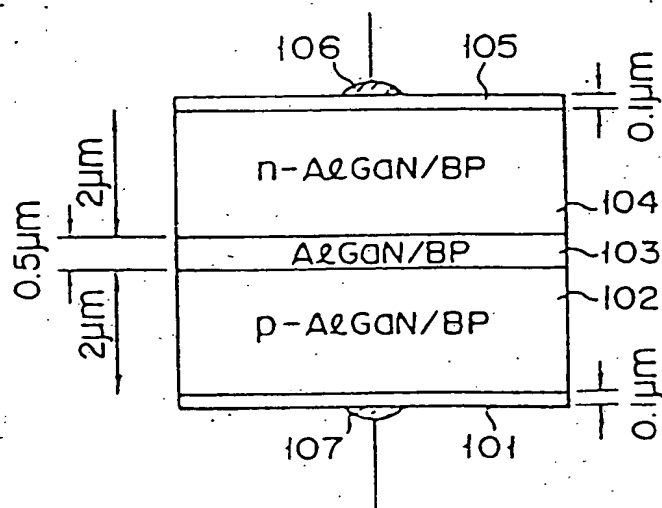


FIG. 20

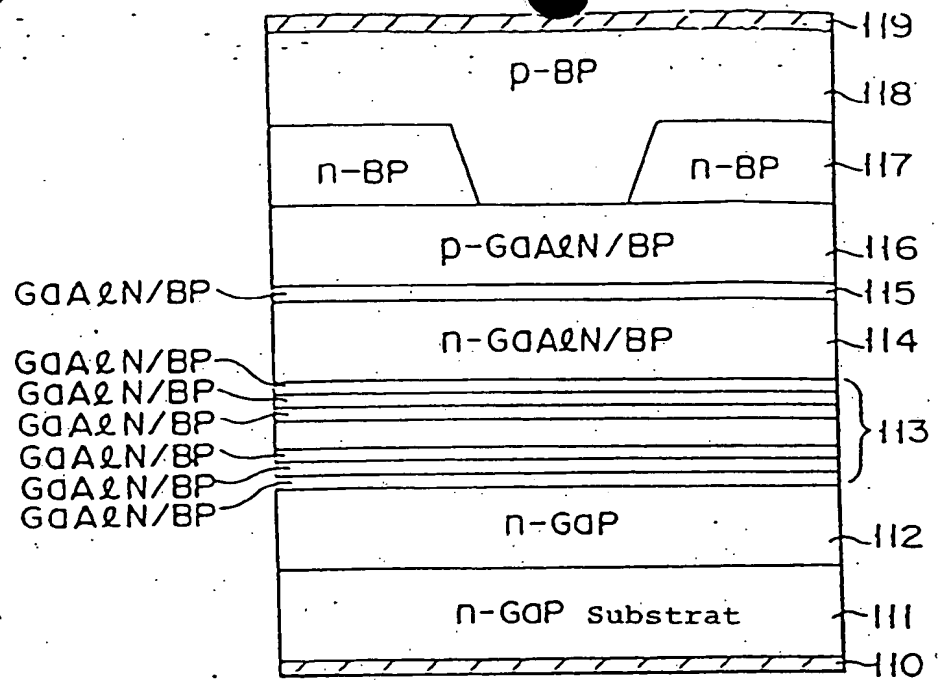


FIG. 21

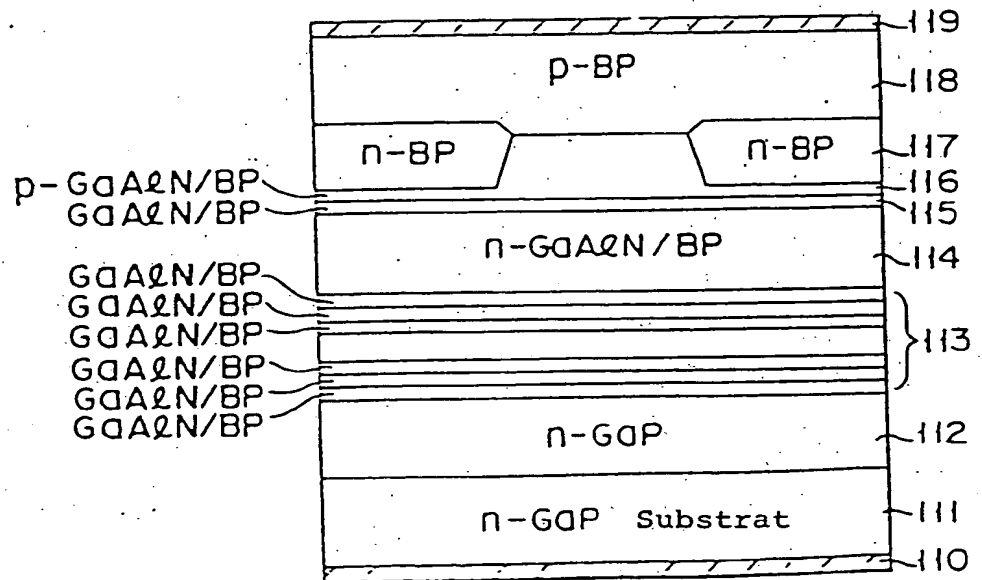
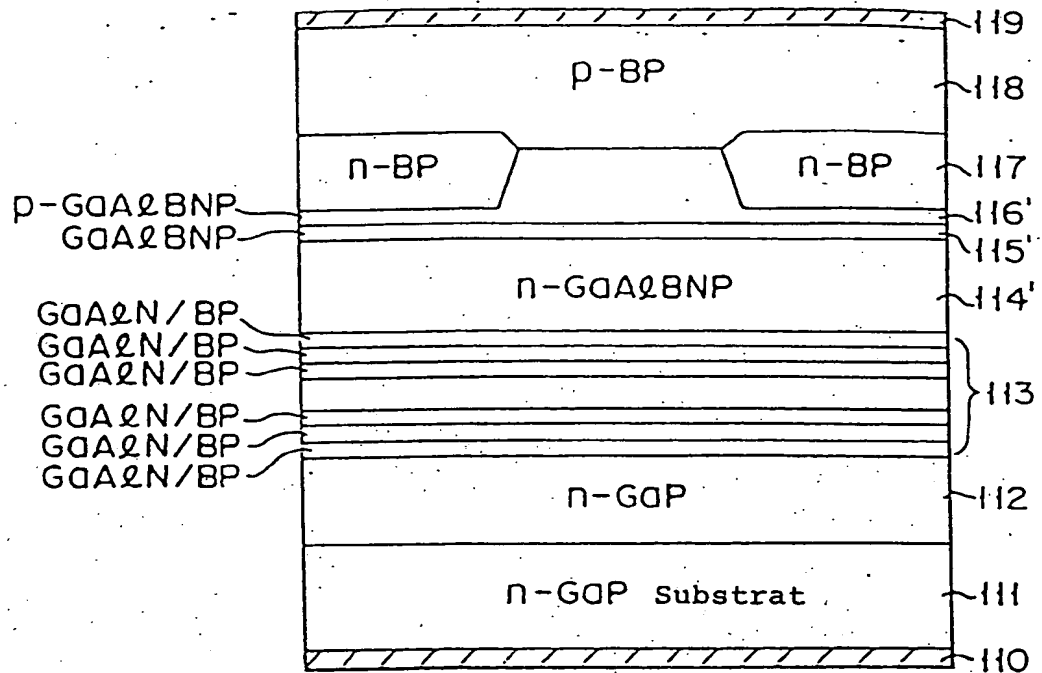
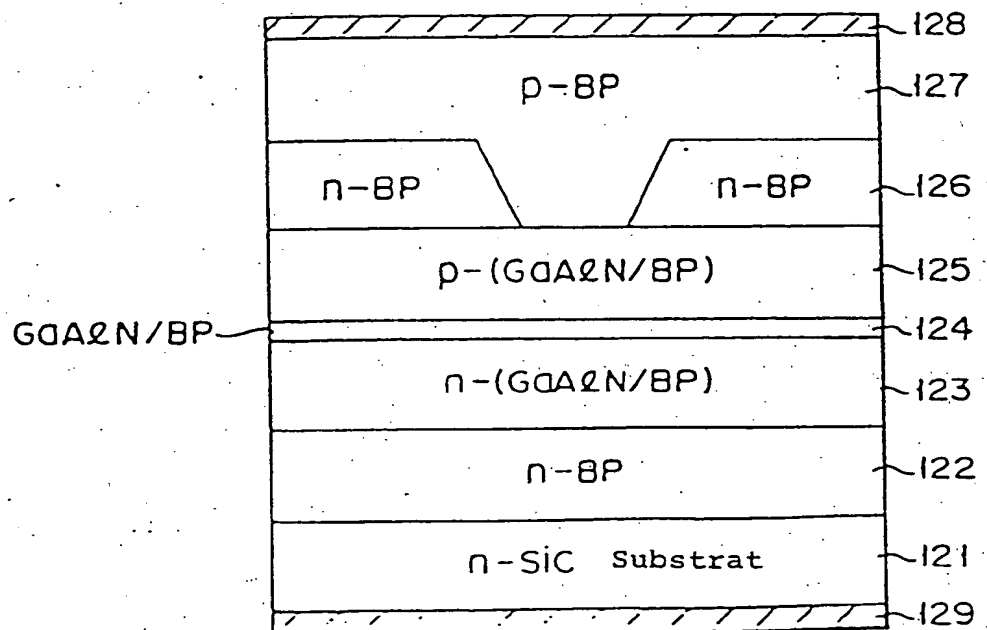


FIG. 22



F I G. 23



F I G. 24



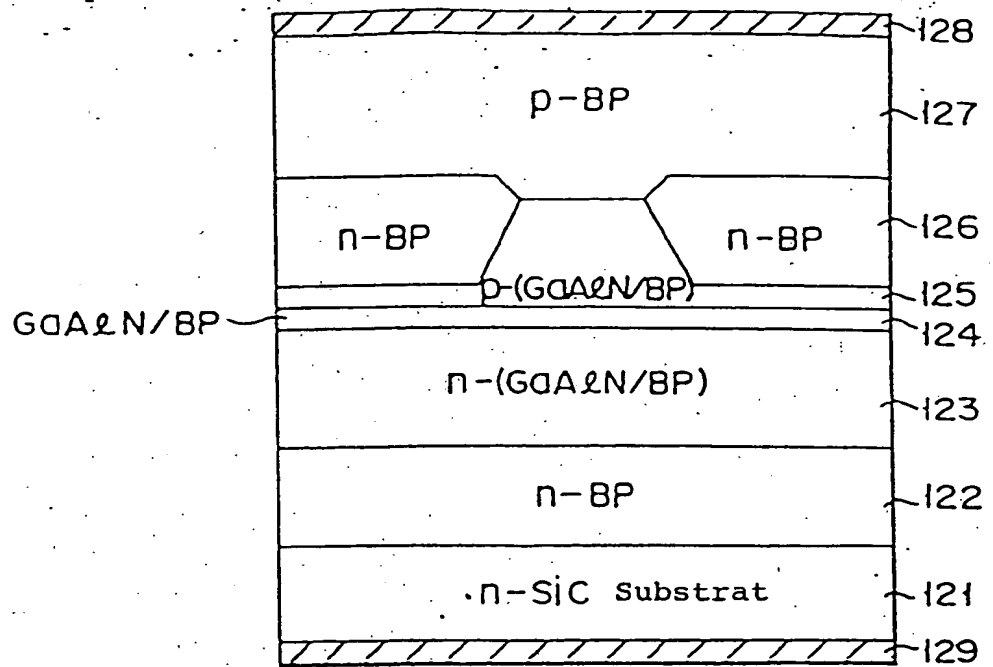


FIG. 25

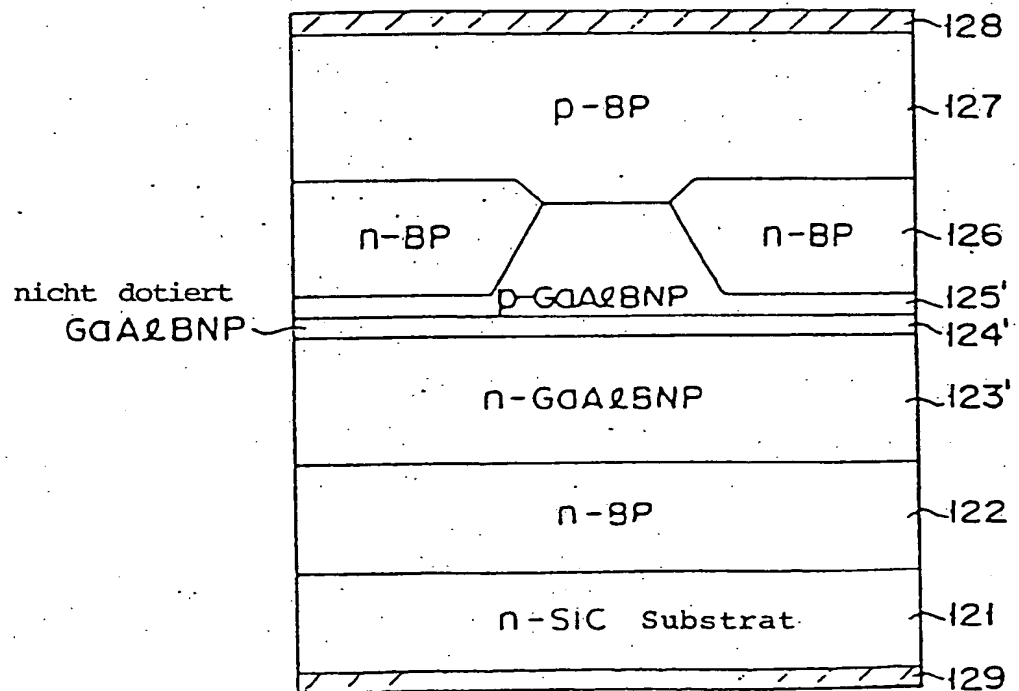


FIG. 26

ALGON
BP:Mg-Dotierung
ALGON
BP:Mg-Dotierung
ALGON
BP:Mg-Dotierung

p - Typ

F I G. 27A

ALGON: Si-Dotierung
BP
ALGON Si-Dotierung
BP
ALGON Si-Dotierung
BP

n - Typ

F I G. 27B

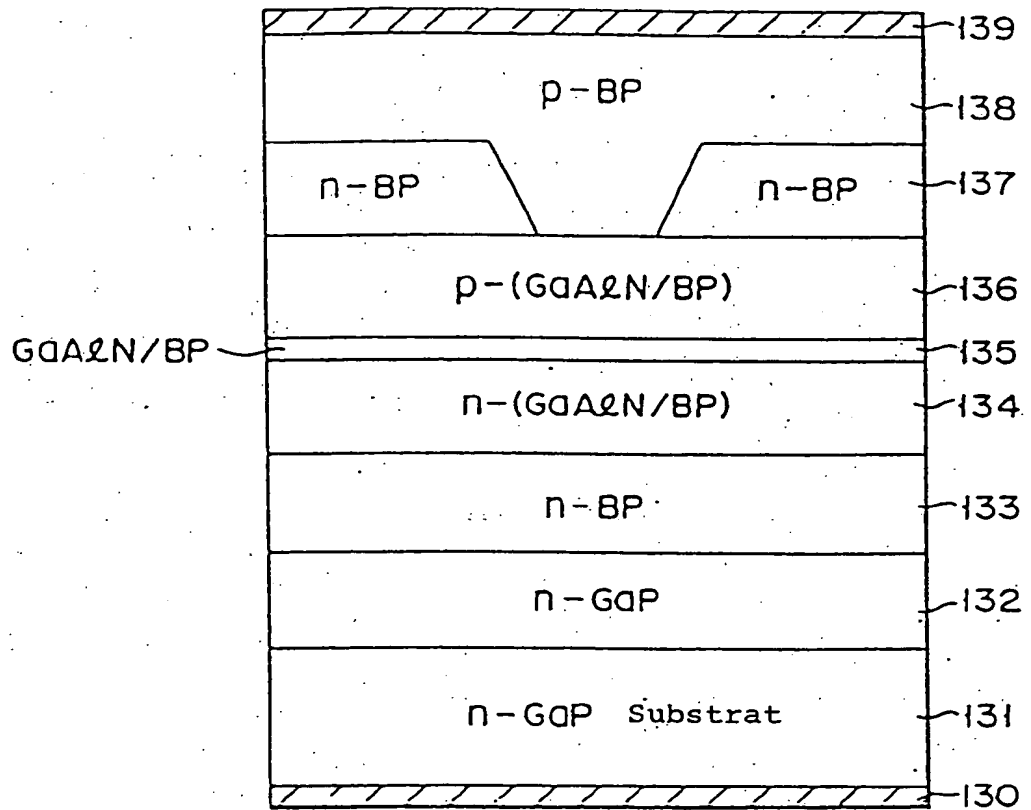


FIG. 28

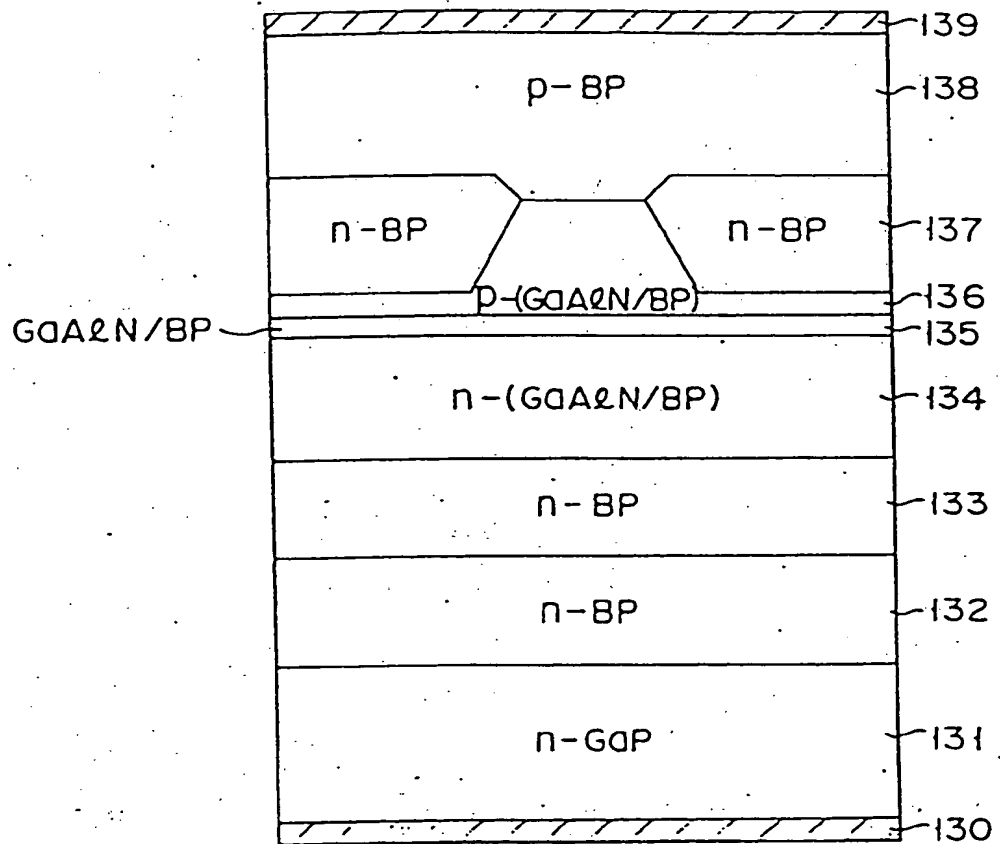
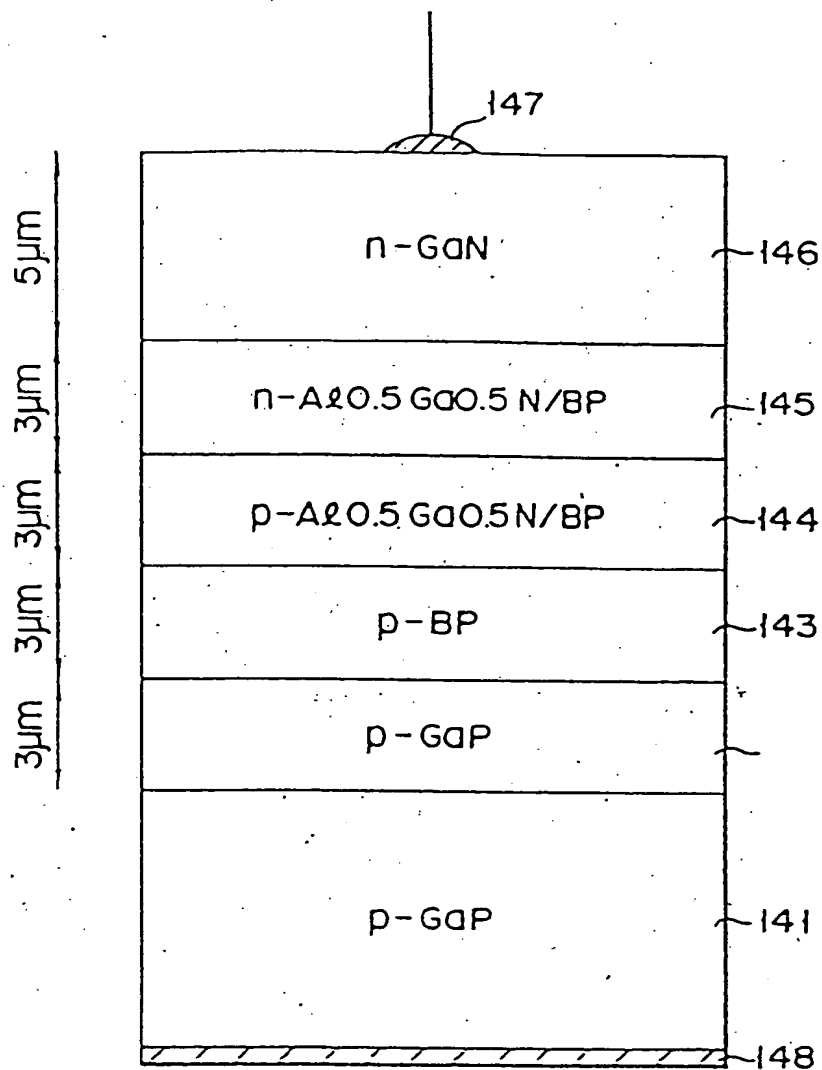


FIG. 29

17/19



F I G. 30

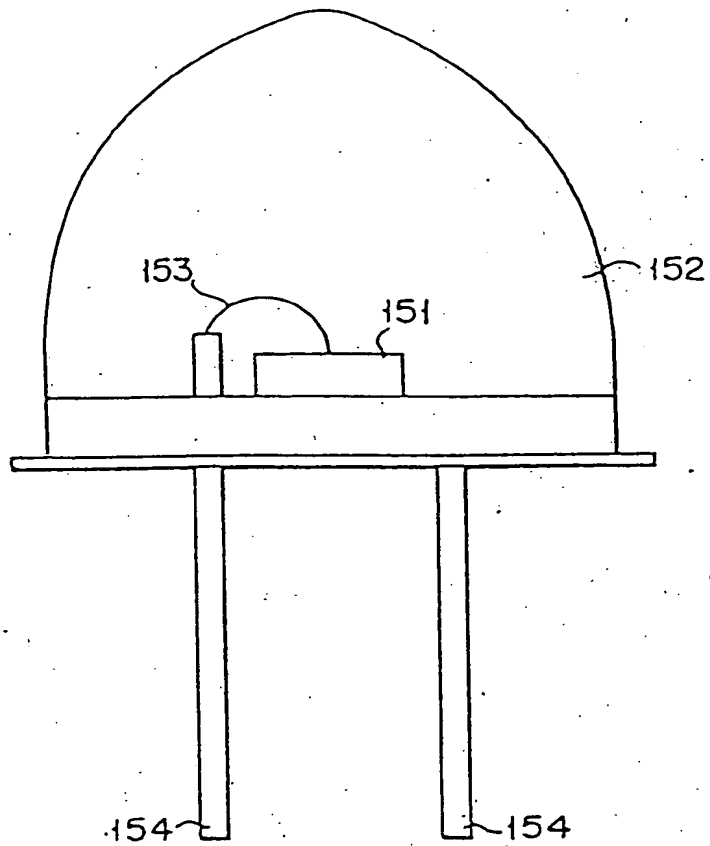


FIG. 31

13/19

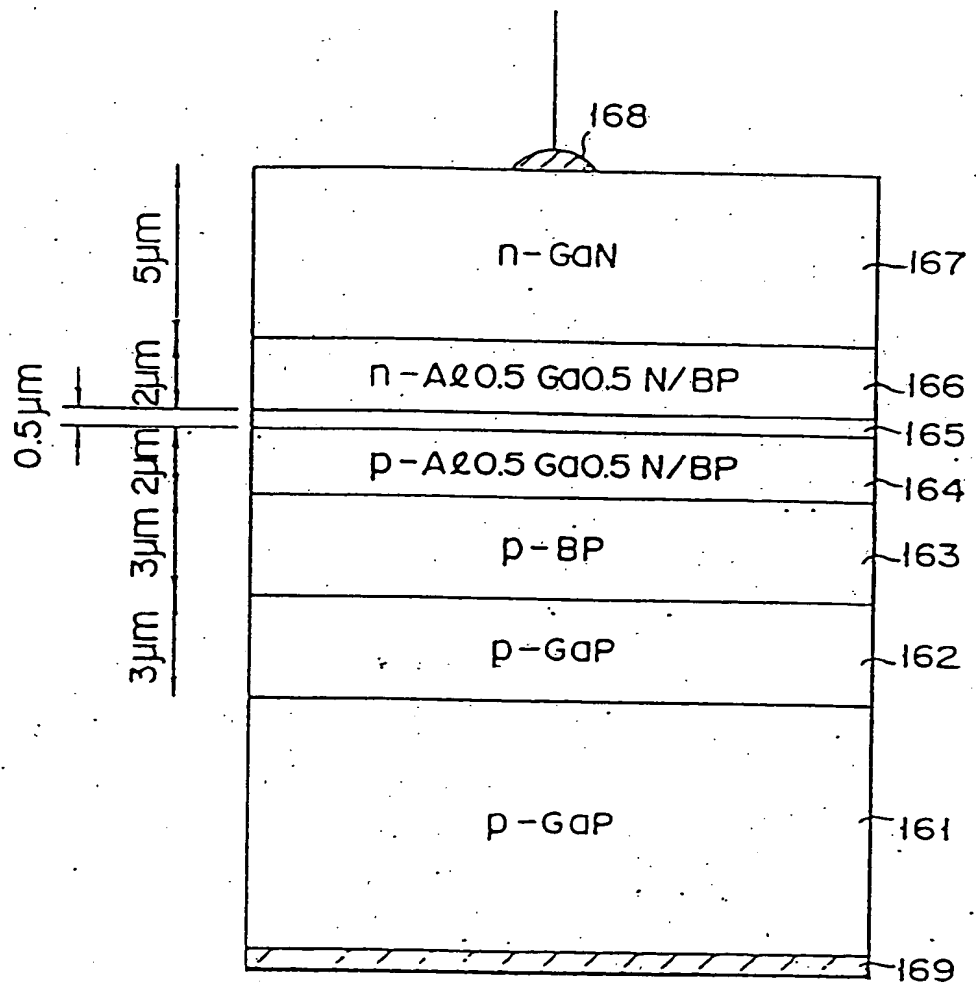


FIG. 32

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**